Der Stadtbibliothek überreicht vom Verfasser. Stuttg. im Oktob. 1898.

LEITFADEN

DER

PYROTECHNIK.

Einführung in die Chemie der wichtigsten Rohmaterialien und Sprengstoffe

der

KUNSTFEUERWERKEREI

nebst

Besprechung der einschlägigen Polizei- und Eisenbahnverkehrsverordnungen.

Von

DR. ALFONS BUJARD,

VORSTAND DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS DER STADT STUTTGART.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.



STUTTGART 1899.

ARNOLD BERGSTRÄSSER VERLAGSBUCHHANDLUNG

A. KRÖNER.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Vorliegende Arbeit entspringt einerseits einem durch die eigene Thätigkeit als chemischer Experte längst empfundenen Bedürfnis, sowie andererseits dem Bestreben, allen mit der Kunstfeuerwerkerei sich Abgebenden eine kurz gedrängte Uebersicht über die Darstellung, Eigenschaften und Anwendung der hauptsächlichsten in der Pyrotechnik benützten Sprengstoffe, und der die Feuerwerkssätze bildenden Chemikalien zu geben.

Für die chemischen Experten ist die Prüfung und Analyse dieser Körper, da wo sie nach allgemeinem Verfahren geht, nur markiert, in Spezialfällen ist sie eingehend beschrieben. Der Handhabung des Lungeschen Nitrometers bezw. Gasvolumeters ist ein besonderes Kapitel gewidmet, weil dasselbe häufig zur Anwendung gelangt bezw. anwendbar ist und so der Vereinfachung halber bei den in Betracht kommenden Körpern darauf verwiesen werden konnte. Für den chemisch nicht so weit vorgebildeten Interessenten, Berufspyrotechniker und Dilettanten sind, wo angängig, einfachere Prüfungsmethoden und charakteristische Merkmale zur Erkennung der Anforderungen, welche an die der Feuerwerkerei dienenden Körper zu stellen sind, angegeben. An solche Interessenten wendet sich der Leitfaden in dem Bestreben, ihnen diejenige Kenntnis der Körper zu vermitteln, die für das Gelingen der herzustellenden Feuerwerkskörper erforderlich ist, nur hierdurch werden auch die bei diesen Arbeiten möglichen Gefahren auf ein Minimum beschränkt.

Wenn auch der Besprechung der einzelnen Hilfsmaterialien als Erläuterung der Art ihrer Anwendung einige bewährte Vorschriften zur Herstellung von Feuerwerkssätzen beigegeben sind, so ist doch das Werkchen seiner ganzen Anlage nach grundverschieden von den die Herstellung der Kunstfeuerwerkskörper behandelnden Feuerwerksbüchern. Keines dieser Bücher soll und kann es ersetzen, und dies gilt auch für die wenigen vorhandenen eingehenden und gediegenen Spezialwerke über Sprengstofffabrikation im grossen, wie das von Guttmann, „Die Industrie der Explosivstoffe", oder das von Häussermann, welches die bis zum Jahre 1893 in der Klasse 78 — Sprengstoffe und Zündwaren — erworbenen Patente behandelt.

Von den Sprengstoffen sind vielmehr nur diejenigen, welche für die Feuerwerkerei von hauptsächlichstem Interesse sind, aufgenommen worden.

Unter anderem sind auch die Eisenbahnverkehrsvorschriften, sowie der sich auf Spielwaren beziehende Paragraph der Polizeiverordnung betreffend Sprengstoffe, sowie der Paragraph über das Vorrätighalten der Feuerwerkskörper in den Kaufläden in besonderen Kapiteln behandelt, Paragraphen, welche erfahrungsgemäss seitens der Experten, Gewerbeinspektionen und Polizeibeamten eine verschiedenartige Auslegung erfahren; auch sind eigene, mit verpackten Feuerwerkskisten vorgenommene, noch nicht veröffentlichte Explosionsversuche beschrieben. Des weiteren werden u. a. Angaben gemacht über die Behandlung von Dynamitfundpatronen und ihre gefahrlose Beseitigung bezw. Zerstörung, alles Dinge, über die sich ein Experte, sei er ein von den Behörden zugezogener chemischer Sachverständiger, Apotheker, Gewerbeinspektor oder ein Berufspyrotechniker, orientieren muss.

Der mit dem Werkchen beabsichtigte Zweck ist erreicht, wenn es den speziellen Kollegen des Verfassers, den als Experten thätigen Chemikern ein nützliches Nachschlagebuch, den Berufs- und Dilettantenpyrotechnikern ein die Feuerwerksrezeptbücher ergänzender Leitfaden ist.

Indem ich das Werkchen der Oeffentlichkeit übergebe, bin ich dankbar für etwaige, seine Brauchbarkeit ~~des Werkchens~~ vermehrende Winke und Ratschläge.

Stuttgart, im September 1898.

A. Bujard.

Inhaltsübersicht.

Geschichte des Schiesspulvers und der Feuerwerkerei.

Mit der Geschichte der Feuerwerkerei im engsten Zusammenhang steht die Geschichte des hauptsächlichsten Ausgangsmaterials derselben, des Schiesspulvers. Die Erfindung des Schiesspulvers reifte nicht im Kopfe eines einzelnen „erleuchteten" Menschen, sie gehört vielmehr Jahrhunderten an und ist auf das Kulturleben von eben so grossem Einfluss gewesen, als die Erfindung der Buchdruckerkunst oder der Dampfmaschinen. Lange Zeit schrieb man dem Franziskanermönch Berthold „dem Schwarzen" die Erfindung des Pulvers zu und lehrte dies auch in den Schulen. Ferner werden vielfach die Chinesen, und dies ist in vielen einschlägigen Werken zu lesen, als die eigentlichen Erfinder des Schiesspulvers bezeichnet. Das eine ist aber so sagenhaft als das andere, und es ist in keiner Weise mit Sicherheit festgestellt, ob die Erfindung dem Freiburger Franziskanermönch oder den Chinesen zuzuschreiben ist, und hieran rüttelt auch der Umstand nicht, dass ersterem von der Stadt Freiburg ein Denkmal gesetzt worden ist, obgleich nicht einmal absolut sicher bekannt ist, wann und wo dieser Mönch gelebt hat. Nichtsdestoweniger weisen aber mehrere Quellen auf die Stadt Freiburg hin, ferner werden Angaben gemacht, dass möglicherweise der ebenfalls genannte Konstantin Anklitzen oder Anglitzen aus Freiburg und Berthold Schwarz ein und dieselbe Person sein könnten. Er wird in älteren Werken als ein Deutscher bezeichnet, ein Philosoph und Schwarzkünstler und Allhynist, erfahren in zwei betrügerischen Künsten, wenn sie anders „Künste und nicht Spielwerke der leichtsinnigen Leute" sind. Die Erfindung der treibenden Kraft des Pulvers und ihre Anwendung in Geschützen wird ihm von den älteren Schriftstellern zugeschrieben und es ist nach den Untersuchungen glaubhaft, dass er als Erfinder der Feuerwaffen anzusehen ist. Im grossen ganzen ist die Sache, wie es eben mit vielen Geschichtsforschungen älterer Zeiten geht, eine nicht klar liegende Materie. Man weiss also über den Erfinder des Schiesspulvers überhaupt nichts Sicheres, ja man weiss nicht einmal das Volk oder die Nation mit Bestimmtheit zu nennen, welche es zuerst benützt hat.

In England glaubte man dem englischen Dominikanermönch Roger Bacon (13. Jahrhundert) die Erfindung zuschreiben zu können, weil er das blitzartige Aufleuchten und das donnerartige Geräusch beim Entzünden eines Gemisches von Salpeter, Kohle und Schwefel als etwas Neues beschrieben

hat, ohne aber übrigens der treibenden Kraft hierbei zu gedenken; aber auch diese Annahme ist durchaus unrichtig. Weder diesem Mönche, noch einigen alchimistischen Schriftstellern, wie Marcus Graecus, ein Grieche von Byzanz, dessen berühmtes Buch (vor dem 12. Jahrhundert geschrieben) „liber ignium ad comburendos hostes", die frühesten Mitteilungen über die Herstellung und die Verwendung von schiesspulverähnlichen Mischungen macht, und wie Albertus Magnus, welcher seinem Buche „de mirabilibus mundi", die von Marcus Graecus gebrachten diesbezüglichen Angaben einverleibt hat. Was die Beteiligung der Chinesen an der Erfindung anlangt, so haben diese wohl Mischungen von Salpeter, Kohle und Schwefel in frühester Zeit gekannt und praktischen Gebrauch hiervon gemacht, indem sie den Salpeter entdeckt und ihn zu Feuerwerksmischungen benützt und die treibende Kraft solcher Mischungen zur Herstellung von Brandpfeilen sich zu nutze gemacht haben. Schiesspulver und Geschütze haben sie jedoch nicht gekannt, so wenig als die Indier und andere orientalische Völker, von welchen, wie die unglaubwürdige Ueberlieferung lautet, erstere Alexander dem Grossen durch die Beschiessung seines Heeres mit Feuergeschütz imponiert haben sollen. Auch von den Arabern wird berichtet, dass sie schon gegen Ende des 12. Jahrhunderts schiesspulverähnliche Mischungen zum Schiessen, aber nicht aus Geschützen, benützt haben sollen. Sie bedienten sich hierzu hölzerner, mit Zündloch versehener Rohre, welche „Medfaa" genannt wurden. Eine arabische Handschrift aus den ersten Jahren des 14. Jahrhunderts gibt die Zusammensetzung der benützten Pulvermischung an. Sie bestand aus 10 Drachmen Salpeter, 2 Drachmen Kohlen und $1^1/_2$ Drachmen Schwefel. Man zerreibt nach der in angezogener Quelle gegebenen Vorschrift diese Mischung „zu einem feinen Pulver und füllt damit ein Drittel des Medfaa an, aber nicht mehr, sonst zersprengt es den Medfaa".

Sehen wir vom Gebrauch des Schiesspulvers als solchem ganz ab, und gehen wir auf seine einzelnen Bestandteile zurück, so müssen wir die Kohle nennen, welche bekannt ist, seit Prometheus die Erdbewohner gelehrt hat, das Holz zu entzünden. Der zweite Bestandteil ist der ebenfalls schon seit den ältesten Zeiten bekannte Schwefel.

Die Bekanntschaft mit dem Salpeter und seinen Eigenschaften, die Verbrennung lebhaft zu untertützen, wurde im 8. Jahrhundert gemacht, den nach den vorhandenen Schriften das Abendland erst durch die arabischen Chemiker kennen lernte.

Kein Zweifel ist auch daran, dass die Chinesen den Salpeter vor den Arabern kannten, nannten ihn doch die Araber Chinasalz oder Schnee von China, und es wird glaubhaft berichtet, dass dieses Volk Mischungen aus Kohle, Salpeter und Schwefel, Harz oder Pech zu allerlei Feuerwerkskünsten benützt hat. Marco Polo berichtet in seiner Reisebeschreibung: Diese Leute sind Schwarzkünstler, und vermöge ihrer höllischen Kunst verrichten sie die ausserordentlichsten und trüglichsten Verzauberungen, die man je gesehen hat. Sie lassen Ungewitter aufsteigen mit zuckenden Blitzen und Donnerschlägen und bringen viele andere wunderbare Dinge hervor. Naheliegend und eigentlich von selbst verständlich ist es, dass sich aus diesen, friedlichen Zwecken dienenden Feuerwerkskünsten schon in früherer Zeit eine Kriegsfeuerwerkerei entwickelt hat, mit welcher man den Feinden Schrecken einzuflössen und ihnen auch Schaden zuzufügen gedachte, indem ihre Schiffe und Belagerungsgerätschaften in Brand gesteckt wurden. Man

befestigte die Feuerwerksmischung an Pfeilen, warf sie, in irdene oder eiserne Töpfe eingefüllt, mittels Wurfmaschinen auf den Feind oder auf die Schiffe oder suchte letztere von dem erhabenen Vorderteil des eigenen Schiffes aus durch das an lange Stangen angebrachte Feuer anzuzünden. Diese letztere Art der Benützung erinnert beispielsweise an die Zündlichter und Lanzen unserer Feuerwerkerei.

Namentlich im Mittelalter wurden diese Feuerwerksmischungen in ausgiebiger Weise in den byzantinischen Kriegen und bis zum Ende der Kreuzzüge benützt, und hier taucht auch die Bezeichnung „Griechisches Feuer" zum erstenmal auf. Die Legende berichtet über diese gefürchtete und geheimnisvolle Feuerwerksmischung die wunderbarsten Dinge. Ein Engel soll dem Kaiser Konstantin dem Grossen (im 4. Jahrhundert) das Geheimnis der Bereitung des griechischen Feuers überbracht und mit den fürchterlichsten irdischen und himmlischen Strafen wurde derjenige bedroht, der es an die Feinde verriete. Die den Griechen und Arabern (Sarazenen) bekannte Zubereitung konnte lange geheimgehalten werden, und erst Marcus Graecus teilt einige Mischungsverhältnisse mit, und es ist merkwürdig, wie einige davon mit ihren Bestandteilen und Mischungsverhältnissen mit unseren heutigen Pulvern übereinstimmen. Lepsius führt in seiner Schrift „Das alte und das neue Pulver" 1891 eine lateinische Uebersetzung eines unbekannten, aber, wie vermutet wird, griechischen Originals an, dessen Rezept folgendermassen lautet: Accipe libram unam sulfuris vivi, libras duas carbonum tiliae vel salicis, sex libras salis petrosi quae tria sublime terantur in lapide marmoreo. (Nimm 1 Pfund Schwefel, 2 Pfund Linden- oder Weidenkohle, 6 Pfund Salpeter, welche drei in einem Marmorstein fein zerrieben werden.) Nach Lepsius entspricht dies folgender Zusammensetzung in Prozenten, der zum Vergleich das Mischungsverhältnis des früheren preussischen Kriegspulvers beigefügt ist.

	Griechisches Feuer	Preussisches Kriegsfeuer
Schwefel	11 %	10 %
Kohle	22 „	10 „
Salpeter	67 „	74 „

Die Geheimhaltung der Bereitung des griechischen Feuers ist, wie schon besprochen, den Arabern und Griechen lange Zeit geglückt, und dies ist, abgesehen davon, dass die übrigens spärlichen chemischen Kenntnisse bei diesen Völkern entwickelter waren, als im Abendlande, gewiss auch dem Umstand zuzuschreiben, dass im Abendlande ein Bedürfnis nicht vorgelegen hat, eine Kampfweise einzuführen, welche dem in diesem Lande gepflegten Sinn für Tapferkeit und Ritterlichkeit, die man nur in dem eine persönliche Tapferkeit erfordernden Kampf mit blanken Waffen, also im Nahkampf erblickte, zuwiderlief. Ferner wandte sich auch die Geistlichkeit mit allen ihr zu Gebot stehenden Mitteln gegen die Einführung dieser „Teufelskünste".

Von epochemachendem Einfluss war das griechische Feuer erst, als man die treibende Kraft desselben allmählich kennen gelernt hat. Bei den mit der Mischung versetzten und mittels der Katapulten [1]) geschleuderten Brandpfeilen bemerkte man, dass sich durch das Rückwärtssprühen der ent-

---

[1]) Katapulte sind die einer kolossalen Armbrust ähnlichen Wurfmaschinen der Alten.

zündeten Mischung die Geschwindigkeit der Pfeile erhöht hat. Mit der Mischung gefüllte geschlossene und auf der einen Seite des Bodens mit einer zentralen kleinen Oeffnung versehene kupferne Röhren mittels der Wurfmaschine geschleudert, wurden durch die treibende Kraft der der Oeffnung entströmenden Feuergase heftig vorwärts getrieben.

Diese den Zwecken der Vernichtung dienenden Feuerwerkskörper sind die Vorläufer der Raketen.

Als man einmal die treibende Kraft des griechischen Feuers und ähnlicher Mischungen erkannt hatte, kamen auch bald verschiedene Gattungen von Feuerwaffen auf, und das Pulver, mit dem nun durch Wechseln der Mischungsverhältnisse Verbesserungen vorgenommen worden sind, bahnte sich bald seinen Weg und führte trotz des bedeutenden Widerstand leistenden Rittertums recht bald eine bedeutende Umwälzung in den Machtverhältnissen und der Heerführung ein. Als Sprengmittel, zunächst im Kriege bei Belagerungen, dann aber auch zur friedlichen Kulturarbeit, um durch Sprengung des Gesteins dem Bergmann das Erdinnere zu erschliessen, führte es sich rasch und ungemein viel Nutzen stiftend ein. Alles zusammen genommen, ist, wie wir gesehen haben, die Entdeckung des Schiesspulvers nicht die Erfindung eines einzelnen, vom Glück besonders Begünstigten, sondern seine Entdeckung gehört Jahrhunderten an. Aus den Feuerwerkskünsten der orientalischen Völker, insbesondere der Chinesen und aus dem griechischen Feuer hat es sich erst allmählich entwickelt, und mit der auch allmählich sich herausbildenden Erkenntnis und Anwendung der treibenden Kraft, sowie der Einführung von Feuerwaffen wurden diese Feuerwerksmischungen, bestehend aus Schwefel, Salpeter und Kohle zu dem, was wir heute noch unter Schiesspulver verstehen, nur müssen wir jetzt die Bezeichnung „Schiesspulver“ trennen in Schwarzpulver (altes Pulver) und rauchloses Schiesspulver (neues Pulver), von welch letzterem der Vollständigkeit halber weiter unten in gedrängter Kürze eine kurze Entwickelungsgeschichte gegeben werden soll. Wie wir gesehen haben, ist die Entwickelungsgeschichte des Schiesspulvers nicht zu trennen von derjenigen der Feuerwerkerei, oder der den Zwecken der Unterhaltung dienenden Lust- oder Kunstfeuerwerkerei.

Im Anfang des 14. Jahrhunderts verbreitete sich der Gebrauch des Pulvers über Europa. Ein durch Libri vor etwa fünfzig Jahren in Florenz entdecktes Dokument vom 11. Februar 1326 gibt Gewissheit, dass in genannter Stadt metallene Kanonen und eiserne Kugeln im Jahre 1326 angefertigt worden sind. Im Jahre 1340 bestand in Augsburg, 1344 in Spandau und 1348 in Liegnitz eine Pulvermühle, und im Jahre 1360 brannte das Rathaus in Lübeck durch die Nachlässigkeit derer, welche Pulver für die Bombarden darstellten (qui pulveres pro bombardi parabant), infolge einer Pulverexplosion ab. Anfangs wurden steinerne Kugeln aus Kanonen geschossen, später umwickelte man die Kugeln mit Eisenblech, dann kamen die bleiernen Kugeln auf, die ihrerseits durch schmiedeiserne Kugeln ersetzt worden sind. Die Bezeichnung „Steine“ für die Kanonenkugeln blieb aber noch längere Zeit bestehen. Was die Fabrikation des Pulvers anlangt, so wurden die einzelnen Bestandteile für sich fein gepulvert und von Hand durchmischt, wie der Lustfeuerwerker, der nur einen kleinen Betrieb hat, heute noch seine Satzmischungen herstellt. Bei uns in Deutschland unterschied man, nachdem man zuvor in Frankreich das Pulver zu körnen begonnen und

durch verschieden grosse Siebe es sortiert hatte, je nach der Korngrösse Schlangenpulver, auch Stück- oder Kartaunenpulver genannt, Hackenpulver, Handrohrpulver, dem heutigen Musketen- und Jagdpulver entsprechend. Ungekörnt beliess man das Zündpulver (Zündkraut) und das Werkpulver, welch ersteres zu den Zündungen auf den Pfannen, Zündlöchern u. s. w., das letztere zu Feuerwerkszwecken benützt wurde.

So wurde das Pulver nur langsam verbessert. Unzählige Versuche lehrten allmählich die Zusammensetzung zweckmässiger gestalten. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war es Berthollet, welcher bei seinen Versuchen, das beste Mischungsverhältnis zu finden, zu folgendem Ergebnis gelangt ist: 16 Teile Salpeter, 1 Teil Schwefel und 3 Teile Kohle (30:5:15). Auch wurden um diese Zeit schon Versuche von verschiedenen Chemikern gemacht, um dem Pulver stärker explodierende Stoffe beizumischen, oder aber den Salpeter durch andere Stoffe zu ersetzen. Die 1786 von Berthollet erfolgte Entdeckung des chlorsauren Kalis veranlasste ihn, den Salpeter im Pulver durch dieses Präparat zu ersetzen. Er erhielt auch so ein stärker explodierendes Gemisch, doch war dasselbe so empfindlich gegen Stoss und Reibung, dass der Versuch, es in der Pulvermühle zu Essonnes im grossen darzustellen, infolge einer heftigen Explosion, bei welcher zwei Arbeiter getötet wurden und Berthollet selbst mit knapper Not mit dem Leben davonkam, aufgegeben worden ist. An die Entdeckung der Schiessbaumwolle im Jahre 1846 durch die Chemiker Schönbein in Basel und Böttger in Frankfurt knüpfte man anfangs grosse Hoffnungen, um den infolge der Fortschritte in der Panzerung der Gewehr- und Geschütztechnik gesteigerten Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Schiesspulvers gerecht zu werden, doch hatte man ebenfalls kein Glück damit, und auch der Versuch der Einführung eines anderen Körpers aus dem Gebiete der organischen Chemie, der Pikrinsäure und ihres Kaliumsalzes führte zunächst nur dazu, dem alten Schiesspulver seinen Platz zu sichern.

Allein immer stärkeren Anforderungen hatte das Pulver zu genügen, die Einführung gezogener Kanonen, der schon erwähnte Kampf zwischen Panzerungen und Geschützen setzten der Leistungsfähigkeit des Pulvers ein Ziel, es sei denn, man verwendete auf die Gefahr hin, die Geschütze zu demolieren, zur Erzielung eines grösseren Gasdruckes in den Rohren eine grössere Menge Pulvers zur Ladung. Noch einmal hielten die Anstrengungen der Pulverindustrie das Schiesspulver auf der jahrhundertelang behaupteten Höhe seiner Macht. Ein förmliches Studium der Pulversorten führte zur Einführung des geformten Pulvers; man sieht bei der Bereitung auf exakte Gleichmässigkeit der Sorten hinsichtlich der Form der Pressung, Grösse, Gewicht, Härte, Dichtigkeit, Trockenheit und Zusammensetzung, und erhielt so ein gleichmässiges Produkt, welches die Präzision der ballistischen [1]) Leistungen des Pulvers ungemein steigerte. Im Jahre 1862 wurde in Amerika die Korngrösse erhöht; das als amerikanisches Mammutpulver [2]) bekannte Produkt besteht aus 1,5—2,5 cm Durchmesser besitzenden Körnern. Rodmann in Nordamerika und andere führten durch Pressen der Körner in Formen die grossen sogenannten prismatischen Pulver von gleicher Grösse, Härte und

---

[1]) Ballistik ist die Lehre von den Bahnen geschleuderter Körper, im Widerstand leistenden Medium (Luft).

[2]) Vergl. den Abschnitt über Schiesspulver.

Dichtigkeit ein; Männer wie Sir Frederic Abel, sowie Nobel am Arsenal zu Woolwich, und in Deutschland die kölnischen und Rottweiler Pulverfabriken suchten den Schwerpunkt in einer Veränderung der chemischen Bestandteile, was zur Fabrikation der sogenannten braunen prismatischen Pulver [1]) führte, in welchen man die schwer verbrennliche Holzkohle durch nur leicht angekohlte, leicht entzündliche, noch braun gefärbte Holzfaser ersetzt hat. Aber allen diesen Fortschritten war es nicht gegeben, den Nachteil des Pulvers zu beseitigen, bei seiner Verbrennung Rauch und feste Bestandteile zu hinterlassen, welche nach kurzer Zeit beim Schiessen das Gesichtsfeld, bezw. das Ziel verhüllten und bezw. auch die Innenwandungen der Feuerwaffen stark beschädigten.

Ging schon bis zu dem eben geschilderten Zeitpunkt Pulverfabrikationstechnik und Geschütz- und Gewehrtechnik in ihren Fortschritten Hand in Hand, so gaben die Fortschritte in der Gewehrtechnik durch die Einführung des kleinen Kalibers den direkten Anlass, einen Ersatz für das seither benützte Schiesspulver zu schaffen. Das alte Pulver hatte den Höhepunkt seiner Macht erreicht, das neue Pulver, welches hinsichtlich seiner Zusammensetzung nichts mit dem alten gemein hat, ist vom Jahre 1887 an an seine Stelle getreten. Haben beim alten Pulver bis zu den letztgeschilderten Versuchen handwerksmässig geschulte Leute das Pulver fabrizieren oder den technischen Betrieb der Pulverfabrikation leiten können, so ist diese Zeit nunmehr bei der Herstellung des neuen Pulvers vorbei, der wissenschaftlich gebildete Chemiker ist an Stelle des höher oder niederer ausgebildeten Feuerwerkers getreten, das neue Pulver ist keine mechanische Mischung wie das alte Pulver, sondern ein rein chemischer Körper, ein Produkt der organischen Chemie. Das neue oder rauchlose Pulver besteht im wesentlichen aus Nitrocellulose [2]), welche mit Hilfe eines Lösungsmittels gelatiniert, dann gepresst und zerkleinert wird.

In der Kunstfeuerwerkerei wird aber das alte Pulver wohl noch lange als der Fundamentalbestandteil seinen Platz behaupten, wenn auch neuerdings schon sowohl Chlorat- wie Pikratverbindungen und dem rauchlosen Pulver sehr ähnliche Präparate und zwar nicht zum Nachteil Eingang gefunden haben. Diese Körper sind daher ebenfalls als Hilfsstoffe der Feuerwerkerei anzusehen und werden in den folgenden Kapiteln einzeln abgehandelt werden.

Was vom Pulver gesagt worden ist, gilt auch bezüglich der Geschichte der Feuerwerkerei. Die Chinesen haben, wie erwähnt, schon in den frühesten Zeiten die Kunstfeuerwerkerei betrieben, wie denn überhaupt die orientalischen Völker ein grosses Interesse und eine rege Freude an den Feuerwerkskünsten heute noch bethätigen. Wenn diese Völker, und namentlich die Chinesen, in der Feuerwerkskunst von uns und anderen europäischen Völkern und den Amerikanern heutzutage weit überholt sind, so müssen sie doch als diejenigen angesehen werden, welche diese Kunst schon seit frühesten Zeiten kannten und welche sie auf eine hohe Stufe der Ausbildung gebracht haben. Beispielsweise sind auch die Raketen eine chinesische Erfindung, doch kam diese nicht aus China nach Europa, sondern die Entdeckung wurde in Europa selbständig und unabhängig gemacht [3]). Mit der Ein-

---

[1]) Vergl. das Kapitel „Schiesspulver".
[2]) Siehe näheres unter Nitrocellulose.
[3]) Ruggieri. Congréve, siehe S. 17.

führung des Schiesspulvers und seiner verwandten Körper kam auch ein anderer Zug in die Feuerwerkerei oder Pyrotechnik. Was nun diese im allgemeinen betrifft, so war in früheren Zeiten eine Trennung in Kriegs- oder Ernst- und Lust- oder Kunstfeuerwerkerei ebenso vorhanden wie heutzutage, doch wurde die eine oder die andere Art nicht getrennt ausgeübt, vielmehr spielte die Lustfeuerwerkerei eine ganz ausserordentliche Rolle im Artilleriewesen früherer Zeiten, und bis vor nicht gar langer Zeit wurde bei der auf einer für ihre Zeit hoch entwickelten Brandenburger Artillerie die Lustfeuerwerkerei als ein integrierender Bestandteil des gesamten Feuerwerkerwesens angesehen. Der Zusammenhang von Kriegs- und Kunstfeuerwerkerei hat nach Büchern über die Feuerwerkerei aus dem 14. und 15. Jahrhundert zu allen Zeiten bestanden. Sie bildeten die Gesamtheit (den Katechismus) des artilleristischen Wissens. Im 16. Jahrhundert finden sich Werke, welche die „künstlichen Feuerwerke nebst Anleitung zur Artillerie“ (Oels 1657) behandeln, ferner ist zu nennen „Praxis artilleriae pyrotechnicae“ oder vollkommene Anweisung wie Raketen, Feuer- und Wassersturmkegel, Granaten, Pechkränze und Feuerwerke zu bereiten, samt gründlicher Anleitung der Artillerie (Osnabrück 1660).

In der Ausübung der Feuerwerkerei haben sich, wie schon erwähnt, besonders die brandenburgischen Feuerwerker[1]), die zum Artilleriepersonal gehörten, ausgezeichnet, und welche eine Ehre dareinsetzten, grossartige Feuerwerke herzustellen und zu leiten! Erwähnt sei z. B. das Feuerwerk, welches zur Feier der Königskrönung im Jahre 1701 in Königsberg vom Artillerieobersten v. Schlund arrangiert und abgebrannt worden ist. Dasselbe stellte den König auf dem Throne sitzend dar, rechts und links standen allegorische Figuren, die Tapferkeit mit Schwert, sowie die Gerechtigkeit mit der Wage. Eine weitere Figur stellte den mit der Weltkugel beladenen Atlas dar, dann rechts die Ceres auf einem mit zwei Löwen bespannten Wagen, links Neptun, welcher von zwei Meerpferden gezogen wird. Ferner wurde eine von zwei Adlern gehaltene Krone dargestellt, und alles mit entsprechenden Inschriften versehen.

Ein im Jahre 1728 zu Ehren der Anwesenheit des Königs August von Polen am Berliner Hof von Generalmajor v. Singer angegebenes Feuerwerk war dem oben erwähnten ähnlich und bestand aus drei Hauptfiguren. In betreff der Ausführung möge die der Geschichte des Feuerwerkwesens (Festschrift 1887) entnommene Generaldisposition, wie alles bei diesem Feuerwerk mit Accuratesse „observiret“ werden sollte, dienen:

„Sobald das Signal aus dem Garten mit einem Feuerwerkslicht gegeben wird, werden 90 Kanons abgefeuert, und sobald das letzte Kanon abgebrannt worden, wird zugleich von 12 Mortieren[2]), als von jeder Seite 6, mit ihren Leuchtkugeln gespielet. Sobald diese Kugeln ihre Distanz und Höhe erreichen, wird inzwischen der königlich polnische Actus in weissem Feuer, auch zugleich mit 1000 Raketen, teils aus Kasten und teils von Kreuzen gezündet. Dabei muss aber wohl observieret werden, dass sogleich, wie diese Raketen steigen und ehe sie noch ausstossen können, zugleich wieder 8 50pfündige Mortiers, als von beiden Seiten 4 Mortiers, die Lustkugeln in

[1]) Geschichte des Feuerwerkwesens, Festschrift 1886/87, Verlag E. S. Mittler u. Sohn.

[2]) Mörser.

die Luft geschickt werden. NB. Und inzwischen dieser grosse Actus (in weissem Feuer stehend) brennt, muss die Luft kontinuierlich mit Feuer, sowohl in Raketen als in Leuchtkugeln, beständig unterhalten werden, jedennoch die Streitfeuer ausgenommen, welche von selbsten nach einander aus den weissen und blauen Werken spielen, weil diese von selbsten die weissen und blauen Feuer mit Chargieren accompagnieren.“

Der Feuerwerksmeister muss auch dahin sehen, dass man sich nicht übereile und die Luft unnötigerweise übermässig komplettiere, damit das Lauffeuer lange und bis zu Ende aller Werke ausdauern könne. Zu dem Ende werden die Offiziers und Feuerwerksbediente in drei Brigaden eingeteilt; 44 Kasten mit Raketen ohne die Kreuzer nach und nach sind vor das weisse Feuer, 44 und ebensoviel Kreuze vor das kurprinzliche blaue Feuer eben nach und nach und 44 Kasten mit denen Kreuzen, wegen des Wasserwerks destiniert, welche nach und nach abgefeuert werden, damit Feuer in Feuer in der Luft stetig ohne Aufhören verbleibe. Und so werden auch die Lustkugeln, nämlich wie oben gemeldet, in Brigaden eingeteilt. Zuletzt, wenn man sieht, dass das Wasserwerk fast gänzlich ausgebrannt und auf dem Wasser auch erloschen ist, so wird das stärkste Feuer ohne Aufhören in der Luft gemacht und so lange kontinuiert, bis nichts mehr übrig ist.

NB. Die Kanons spielen auch dazwischen, und zwar sechsmal allemal 30 Schuss, zuletzt bei Beschliessung auch 30 Schuss.

Im Jahre 1746 erschien eine von Feuerwerks-Secundkapitän (jetziger Premierlieutenant) Schacht verfasste Instruktion „zur Handarbeit bei Laborierung der Ernst- und Lustsachen“, und es hat diese Schrift der Lustfeuerwerkerei als einem besonderen Ausbildungszweig Eingang in das Artilleriecorps verschafft. Was vorher mehr als eine im Interesse weiterer Forschungen gerne gesehener Liebhaberei angesehen worden ist, bildet somit einen Teil der Ausbildung des Feuerwerkspersonals. Diese Neigung zur Lustfeuerwerkerei blieb noch lange Zeit bestehen, und im Jahre 1819 wurde ein durch die Gardeartilleriebrigade veranlasstes grossartiges Feuerwerk, ähnlich dem zuvor beschriebenen, anlässlich des Geburtstags König Friedrich Wilhelm III. (3. August) abgebrannt, welches lediglich aus dem militärischen Feuerwerkslaboratorium hervorgegangen war.

Bald nach diesem Zeitraum herrschte jedoch die Neigung, die Lustfeuerwerkerei von der Ernstfeuerwerkerei im Artilleriewesen abzutrennen und sich lediglich auf letztere zu beschränken. Diese Abtrennung wurde vom Präses und den Mitgliedern der Artillerieprüfungskommission gutgeheissen, und es trat insbesondere der General Braun hierfür ein, welcher sich in der Weise aussprach, dass die Lustfeuerwerkerei ein Handwerk sei, was mit der Artillerie, welche sich mit dem Gebrauche der Geschütze beschäftige, nichts gemein habe als das Pulver. Einen warmen Fürsprecher hatte bei diesen Verhandlungen die Lustfeuerwerkerei in Hauptmann Swab, welcher zu ihren Gunsten ausführte, dass die Lustfeuerwerkerei vor der Ernstfeuerwerkerei bestanden hätte, und dass sie als Mittel zum Zweck anzusehen wäre, weil man durch sie den Einfluss der verschiedenen Mischungsverhältnisse bei der Feuerwerkerei kennen zu lernen vermöge und sich im Laborieren vervollkommnen könne. Auch betonte er die gleiche Darstellungsweise verschiedener Lust- und Ernstfeuerwerkskörper (Signalraketen, Bombenröhren).

Nichtsdestoweniger war aber das Resultat die Abschaffung der Lustfeuerwerkerei; damit aber eine weitere Vervollkommnung dieses Dienstzweiges nicht ausgeschlossen sei und es nicht etwa an sachkundigen Leuten für die Herstellung eines Feuerwerks bei festlichen Gelegenheiten fehle, wurde an das schon bestehende und damals von Major Dietrich geleitete „Geheime Raketenlaboratorium“ [1]) die Lustfeuerwerkerei als ein neuer Betriebszweig angehängt. Ferner wurde damals in Spandau ein „Geheimes Brandraketenlaboratorium“ eingerichtet, und das Laboratoriumspersonal führte die Bezeichnung „Feuerwerkscompagnie“. Aus diesem Laboratorium gingen ebenfalls gut arrangierte Feuerwerke hervor, und es wurden von Zeit zu Zeit sogenannte Instruktionsfeuerwerke abgebrannt. Ein solches am 12. September 1834 nach den Angaben Major Dietrichs zusammengestelltes Instruktionsfeuerwerk hat aus folgenden Stücken bestanden:

Erster Akt: 3 Kanonenschläge, 1 Rose aus 7 Triangeln, 24 ¾pfündige Raketen mit verschiedener Versetzung gewöhnlicher Art, 2 grosse Sterne, 12 ½pfündige einfache Tourbillons, 2 Fächer nach Ruggieri, 12 ½pfündige Bombenröhren, ein Teil mit bunten Sternen geladen, 6 pots à feu oder Landpatronen, 10 1pfündige Raketen mit Leuchtbüchsen von weissem Feuer mit Fallschirmen.

Zweiter Akt: Wasserfeuerwerk, 3 Kanonenschläge, 60 verschiedene Wasserkegel, 20 1pfündige Brillantwasserkegel, 20 12lötige Wasserbombenröhren, ein Teil mit bunten Sternen, 100 3lötige Irrwische, 3 Wasserfeuerräder, 4 Bienenschwärme, 6 Uferpatronen, 1 Wasserfass mit 40 Wasserkugeln versetzt, 1 Wasserfass mit 100 Wasserlichtern.

Dritter Akt: 3 Kanonenschläge, 2 Mosaikfeuer mit weissen Sternen vermischt, 18 1pfündige Raketen, als: 10 Stück mit bunten Feuerbüchsen und Fallschirmen, 4 Stück als Doppelraketen, 4 Stück mit Umläufern, so sich während des Steigens auf der Rakete drehen, 2 Tellerräder, 6 4fache ½pfündige Tourbillons, 2 Straussfeuer oder Bouquets nach Ruggieri, 12 ½pfündige Bombenröhren, teilweise mit bunten Sternen, 6 pots à feu oder Landpatronen. Der Buchstabe A (Prinz August) mit Krone darüber und Untergestelle in weissem und gelbem Feuer, 1 Brillantsonne über dem Namenszuge, 16 2pfündige Brillantfontänen in einer Allee aufgestellt, 1 Pfauenschweif von 21 Stück Raketen, 1 Bouquet von 50 Stück ½pfündigen Raketen, 24 Kanonenschläge.

Aehnlich, wenn auch nicht so vollkommen, waren die Verhältnisse in den übrigen deutschen Staaten, überall haben sich die Artillerie, bezw. die Feuerwerker, für die Lustfeuerwerkerei mehr oder weniger stark interessiert.

Eine wesentliche Förderung erfuhr die Lustfeuerwerkerei auch durch die Liebhaberei hoher Personen für die Feuerwerkerei, und wir haben manchen tüchtigen Privatfeuerwerker zu bezeichnen. Namentlich stellte auch das Ausland tüchtige Feuerwerker, ein Umstand, den man sich schon in dem brandenburgischen Artilleriepersonal zu nutzen machte, denn bei jenen befanden sich manche Ausländer, und besonders häufig waren Italiener vertreten. So hat sich z. B. nach Krünitz, Oekon. Encyklopädie 1778, der kaiserlich russische wirkliche Staatsrat v. Stählin „ausser anderen Verdiensten

[1]) Geschichte des Feuerwerkwesens. Festschrift 1886/87.

hervorragend um die Erfindung sinnreicher allegorischer Feuerwerke viel Ruhm und Ehre erworben".

Als die hervorragendsten Privatfeuerwerker um jene Zeit dürften die beiden Ruggieri (Vater und Sohn) anzusehen sein, welche gegen Ende des vorigen Jahrhunderts Aufträge zum Abbrennen von Feuerwerksschaustücken aus allen Gegenden Europas, insbesondere Paris, Petersburg, Rom erhalten haben und die ihre reichen Erfahrungen hierdurch in weite Kreise getragen haben. Das Buch von Claude Fortuné Ruggieri „Elements de Pyrotechnic", Paris 1821, ist grundlegend für die weitere hohe Entwickelung der Lustfeuerwerkerei gewesen, und es ist den Ruggieris das Zugeständnis zu machen, dass sie die schönsten Erfindungen im Gebiet der Lustfeuerwerkerei zu verzeichnen haben. Besondere weitere Fortschritte in der Kunstfeuerwerkerei sind seit Einführung von Schiesswolle, Nitropapier, Knallsilber und der Pikrate in dieselbe gemacht worden, aber in der Regel nicht für Effekt- und grosse Schaustücke, sondern mehr in der, ich möchte sagen „Klein-Lustfeuerwerkerei", deren Feuerwerkskörper von den Liebhabern bei irgend welchen Festen und Feiern (Herbsten) selbst abgebrannt werden.

Feuerwerke wie man sie heutzutage vielleicht nur selten oder auch gar nicht zu sehen bekommt, haben die Ruggieris in Paris abgebrannt. Dieselben stellten grosse Schaustücke vor, wie z. B. den Uebergang über den St. Bernhard, ein grosses Schiff, Säulenhallen mit Tempel, wobei sich bei der Zusammenstellung dieser Prachtstücke, die gelegentlich der Festlichkeiten aufgeführt worden sind, bedeutende Architekten, Chemiker und Physiker beteiligt haben.

Allgemeines über Feuerwerkerei.

I. Einleitung.

Wir verstehen unter Feuerwerkerei ganz allgemein und in des Begriffes weitester Ausdehnung die künstliche Anwendung aller jener Mittel, durch welche mittels der Verbrennung geeigneter Körper bezw. Präparate ganz bestimmte Zwecke erreicht werden. Wir suchen zu erstreben die Hervorbringung einer grossen Hitze und einer gleichzeitigen Entwickelung starken Druck ausübender Gase, um sie teils als bewegende Kraft, teils als Feuerleitungs-, Zünd- und Beleuchtungsmittel zu benützen. Die Gestaltung dieser Kräfte und Mittel, die mannigfaltigen Bedingungen, unter denen sie gezwungen werden, ihre Wirkungen auszuüben, geben der Feuerwerkerei ihre Einteilung in Kriegs- oder Ernstfeuerwerkerei und Lustfeuerwerkerei ganz von selbst, doch ist auch von selbst einleuchtend, dass viele Berührungspunkte vorhanden sind und diese Trennung eine scharfe nicht sein kann. Ueber erstere eingehend zu berichten, ist nicht der Zweck unseres Werkchens, doch finden sich, weil eben eine scharfe Trennung beider Arten der Feuerwerkerei wegen der Gleichartigkeit der verwendeten Körper nicht möglich ist, eine Reihe von Hinweisen; über letztere sei gesagt, dass ihr Zweck ist, dem Auge angenehme Feuergebilde, dem Ohr das Ertönen von Kanonaden, Massengewehrfeuer und anderes mehr unter Ausschluss jeder Gefahr für die Zuschauer hervorzuzaubern. Soll nun die Feuerwerkerei Bedeutendes leisten,

soll sie namentlich auch ohne oder wenigstens mit geringer Gefahr bei ihrer Ausübung verbunden sein, soll dem Feuerwerker ausserdem viel Verdruss und Enttäuschung bei der Herstellung der Feuerwerksstücke erspart bleiben, dann hat er wenigstens eine gewisse Summe elementarer chemischer, mathematischer und physikalischer Kenntnisse, auch aus der Optik (Lehre vom Licht) zu beherrschen, ausserdem sind ihm aber von Vorteil Kenntnisse im Zeichen, Geschmack und Phantasie, neben Kenntnis der Kontraste. Fasst man diese grundlegenden Kenntnisse zusammen, so ist die Bezeichnung der Lustfeuerwerkerei als Kunstfeuerwerkerei gewiss eine berechtigte, und als ein Handwerk, wie sie jener Artillerieoffizier nannte (vergl. S. 8), ist sie nicht anzusehen, wenn auch zugegeben werden muss, dass sie oft recht handwerksmässig noch betrieben wird und dass sich Leute damit befassen, denen jegliche Kenntnisse der Körper, mit welchen sie hantieren, abgehen, die in mechanischer Weise nach „Rezepten“ arbeiten, und deren Unkenntnis daher eine stete Gefahr für die zu ihrer Unterstützung eingestellten Arbeiter und für sie selbst ist. Dem Wunsche, von Staats wegen die Konzession zur Ausübung der Kunstfeuerwerkerei abhängig zu machen von der Darlegung einer gewissen Summe von allgemeiner Kenntnis der einschlägigen Körper und ihrer Eigenschaften ist daher eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen. Die Kriegsfeuerwerkerei ist sehr viel besser daran, denn sie hat solche in militärischen Feuerwerksschulen ausgebildete Leute zur Verfügung. Wie in neuerer Zeit auch in den der Militärverwaltung unterstellten Fabriken zur Herstellung des Pulvers, der Zünder und Geschossfüllungen, soweit man sich nicht auf die Privatindustrie stützt, Chemiker angestellt sind, wäre es auch für die grossen pyrotechnischen Fabriken von Nutzen, wenn sie durch Chemiker geleitet und wenn die kleineren durch Chemiker beraten würden, denn es gäbe für diese chemische Arbeit, wissenschaftlicher und technischer Natur, in genügendem Masse.

Verbrennung und Entzündungstemperatur. Wie schon erwähnt, kommen die Wirkungen der Feuerwerkerei durch die Verbrennung zu stande. Unter Verbrennung verstehen wir nun im allgemeinen denjenigen chemischen Prozess, welcher bei der Verbindung des Sauerstoffs mit anderen chemischen Elementen stattfindet. Einen solchen Prozess nennt man aber auch Oxydation.

Erfolgt diese Oxydation unter Entwickelung einer grossen Wärme und steigert sich diese bis zur Lichtentwickelung, so haben wir die Verbrennung; geschieht aber das Verbinden der chemischen Körper mit Sauerstoff erst allmählich, ohne sichtbare und ohne deutlich wahrnehmbare Wärmeentwickelung, so nennen wir diesen Vorgang langsame Oxydation. Die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Körpern kommt, soweit es sich um diejenige Oxydation handelt, die man als Verbrennung bezeichnet, nur in seltenen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur zu stande, vielmehr müssen in der Regel diejenigen Körper, die verbrannt (oxydiert) werden sollen, auf eine gewisse Temperatur, die sogenannte Entzündungstemperatur, erhitzt werden. Diese Temperatur ist für die einzelnen Körper verschieden hoch.

Die Entzündungstemperatur ist nicht zu verwechseln mit derjenigen Wärmeentwickelung, die man Verbrennungstemperatur nennt; letztere kann höher oder niederer sein als die Verbrennungstemperatur. Ist die Verbrennungstemperatur eines Körpers höher als dessen Entzündungs-

temperatur, so brennt der an irgend einer Stelle entzündete Körper weiter, weil sich dessen zunächstliegende, noch nicht oxydierte Massenteilchen durch den Vorgang der Oxydation auf die Entzündungstemperatur erhitzen, oder mit anderen Worten: es wird also der Verbrennungsprozess dadurch eingeleitet, dass der verbrennende Körper durch von aussen zugeführte Wärme auf seine Entzündungstemperatur erhitzt wird, worauf er bei genügendem Zutritt von Luft selbständig weiterbrennt. Sinkt aber die Temperatur aus irgend welchen Gründen wieder unter die Entzündungstemperatur, bezw. vermag dieselbe die Erreichung der Verbrennungstemperatur nicht einzuleiten, so wird der Verbrennungsprozess unterbrochen. Die Grösse der Verbrennungstemperatur hängt wesentlich von der Schnelligkeit ab, mit welcher die Verbrennung verläuft, und von dem Raum, auf welchen dieselbe verteilt ist.

Dies beruht darauf, dass ein und derselbe Körper, unter den gleichen Bedingungen verbrannt, stets ein und dieselbe Wärmemenge entwickelt und dass die Mengen entwickelter Wärme und der brennenden Körper stets in gleichem Masse ab- und zunehmen. Im Sauerstoffgas verbrannt, ist die Verbrennung eine lebhaftere als in Luft, weil in letzterer, als im wesentlichen aus 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff bestehend, die Oxydationsfähigkeit durch den nicht brennenden und die Verbrennung auch nicht unterhaltenden Stickstoff herabgedrückt ist. Oben besprochener Satz: gleiche Mengen brennender Körper unter den gleichen Bedingungen verbrannt, geben gleiche Wärmemengen, gibt uns die Möglichkeit an die Hand, die von einzelnen brennbaren Körpern entwickelten Wärmemengen direkt zu messen (Calorimetrie).

Die lebhafte Verbrennung ist immer von Feuer- oder Glüherscheinungen begleitet und äusserlich daran erkennbar. Ob ein Körper nur glüht oder ob er unter Aufflammen verbrennt, hängt von seinem Aggregatzustand[1]) ab, in welchem er sich im Augenblick der Verbrennung befindet. So verbrennen feste Stoffe in der Regel unter Erglühen, gas- und dampfförmige unter Bildung von Flammen. Dass auch viele feste Körper unter Flammenbildung verbrennen, rührt daher, dass sich aus ihnen bei der hohen Temperatur flüchtige und gasförmige Zersetzungsprodukte abspalten, welche sich mit der Verbrennungsluft mischen und in der Zugrichtung sich bewegen und so die Flammen bilden. Was nun die Geschwindigkeit anlangt, mit welcher sich der Verbrennungsprozess vollzieht, so unterscheidet man eine langsame und eine lebhafte sowie eine rapide Verbrennung. Sowohl bei der langsamen, wie bei der rapiden Verbrennung wird die Wärme unter solchen Umständen frei, dass sie nur mit Hilfe von eigenartigen Vorrichtungen nutzbar gemacht werden kann. Die rapide Verbrennung nennt man auch Explosion, von der später die Rede sein wird.

Oxydationen (Verbrennungen) finden aber nicht ausschliesslich durch das reine Sauerstoffgas und den Sauerstoff, welcher in der atmosphärischen Luft enthalten ist, statt, sondern häufig treten sauerstoffhaltige chemische Verbindungen ihren Sauerstoffgehalt entweder teilweise oder ganz an oxydierbare (verbrennbare) Körper ab. Es sind dies die sauerstoffreichen und diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff nicht sehr fest ge-

---

[1]) Alle Körper sind entweder starr, flüssig oder gasförmig, diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir die Aggregatzustände.

bunden enthalten, deren man sich zur Oxydation anderer Körper häufig bedient, so z. B. die Salpetersäure und deren Salze (z. B. Salpeter) und die Salze der Chlorsäure, Verbindungen, die gerade in der Pyrotechnik eine bedeutende Rolle spielen.

Experiment. Als chemisches Experiment, welches die Verbrennung der Kohle und des Schwefels mittels des im Salpeter vorhandenen Sauerstoffs veranschaulicht, mögen die von Chemiker Dr. Böttger (Erfinder der Schiessbaumwolle) angegebenen Versuche dienen: Erhitzt man in einem dünnen, kleinen Glaskolben ca. 15 g Salpeter über der Bunsenflamme (das ist eine durch Luftzufuhr entleuchtete Gasflamme) und wirft nach erfolgtem Schmelzen des Salpeters einige erbsengrosse Stückchen Kohle auf denselben, so fangen die Stückchen sofort lebhaft zu glühen an, ausserdem geraten sie in hüpfende Bewegung, sobald sie das schmelzende Salz berühren. Wegen dieses Umherschleuderns ist einige Vorsicht bei Ausführung des Versuches nötig. Wirft man anstatt der Kohle kleine Stückchen Schwefel auf den schmelzenden Salpeter, so verbrennt der Schwefel mit einem Glanze ähnlich dem, welchen Phosphor beim Verbrennen im Sauerstoffgas verursacht. Voraussetzung für das Gelingen beider Versuche ist ein genügendes Erhitzen der Salpeterschmelze. Aber auch durch rauchende Salpetersäure (sogenannte rote Salpetersäure) kann z. B. Kohle verbrannt werden. Spannt man z. B. ein Reagensglas in ein Stativ senkrecht ein, beschickt es mit ca. 10—15 ccm rauchender Salpetersäure und führt einen etwa federkielstarken Kohlenstab ein (Holzkohle), der vorher glühend gemacht ist, so flammt das glühende Ende auf, sowie es mit den von der Säure entsendeten Dämpfen in Berührung kommt, und brennt auch weiter, wenn man das Ende in die Säure selbst eintaucht. Durch gelindes Erwärmen der in dem Reagensrohr befindlichen Säure kann der Verbrennungsprozess günstig unterstützt werden.

Selbstentzündung. Sind mit der lebhaften Oxydation brennbarer Körper stets Glüh- oder Feuererscheinungen verbunden, so kann dies bei der langsam erfolgenden Oxydation der Fall sein. Vollzieht sich die langsame Oxydation unter sehr günstigen Bedingungen, als welche unter anderen geringe Feuchtigkeit und poröses, viele Fläche darbietendes Material und Schutz vor Ableitung und Ausstrahlung der entwickelten geringen Wärme anzusehen sind, so kann sich die dabei erzeugte Wärme allmählich derart steigern, dass die Temperatur so hoch steigt, dass eine Entzündung eintritt. Diesen Vorgang nennen wir die Selbstentzündung. Aus dem Gesagten ist zu folgern, dass diese Selbstentzündung ohne Wärmezufuhr von aussen zu stande kommt. Wohl zu unterscheiden ist aber, dass chemische und physikalische Vorgänge die Selbstentzündung einleiten können.

Das Feueranmachen der Naturvölker durch kräftiges Aneinanderreiben zweier Holzstücke ist z. B. ein physikalischer Vorgang, ebenso die Zündungen und Explosionen durch Reibung, Stoss und Schlag.

Der chemische Vorgang besteht dagegen, wenigstens in der Regel, in einer Verbindung des betreffenden Materials mit Sauerstoff, also in einer Oxydation.

Solche leicht zur Selbstentzündung neigende Körper, wenn sie in grossen Massen aufgeschichtet lagern und der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, sind z. B. Kohlen, und man hat dies insbesondere bei solchen Kohlen beobachtet, welche grössere Mengen sehr fein verteilten Schwefelkieses enthalten. Bekanntlich ist diese Selbst-

entzündung häufig die Ursache von Schiffsbränden und Bränden in Lagerräumen.

Wie relativ häufig solche Brände auf Schiffen vorkommen, beweist der Umstand zur Genüge, dass sich Preisausschreiben von Reedereivereinen etc. für die beste Methode zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohlen von Zeit zu Zeit wiederholen.

Selbstentzündungen von öligen Tuchlappen und Maschinenputzlappen sind allbekannte Erscheinungen, auch unvollkommen getrocknetes Heu, Stroh, fettige Gespinstfasern, Torf und ähnliches mehr können sich infolge einer langsamen Oxydation unter den obigen ausgesprochenen Bedingungen selbst entzünden.

Pyrophore. Eine Anzahl von Körpern und Gemische von solchen hat die Eigenschaft, an die Luft gebracht, sich unter Wärme- und Luftentwickelung zu oxydieren, also sich zu entzünden. Man nennt solche Körper Pyrophore (Feuerträger) und meint damit im weitesten Sinne jede selbstentzündliche Substanz, wie Phosphorwasserstoff, Zinkmethyl etc., im engeren Sinne versteht man auch Metalle, Kohle, Gemenge von Kohle und Schwefelkalium, ferner die aus ihren Oxyden durch Wasserstoff reduzierten Metallpulver des Nickels, Kobalts, Eisens, kurz alle leicht mit Sauerstoff sich verbindenden Körper, die aber in so fein verteiltem Zustande sein müssen, dass sie, an die Luft gebracht, Feuer fangen. Glüht man z. B. eine Mischung von 40 Teilen Brechweinstein mit 1 Teil Kienruss unter einer Sanddecke, so hinterbleibt eine Masse, die so stark „pyrophorisch" ist, dass sie sich sogar noch nach mehreren Stunden beim Durchstossen der Sanddecke entzündet, ja sogar zuweilen explodiert (Serullas). Mit der Herstellung von Pyrophoren haben sich früher schon verschiedene Chemiker mit bekannten Namen (Homberg, Gay-Lussac) befasst. Die von ihnen hierzu gegebenen Vorschriften (Rezepte) laufen alle darauf hinaus, Metalle, Kohle, letztere durch Mischen mit Stärke, von Mehl mit Alaun, Schwefelkalium und anderen Körpern und Glühen in geschlossenen Gefässen in sehr verteiltem Zustand zu bringen. Für die Feuerwerkerei in Betracht kommende Gemische mit pyrophorischen Eigenschaften sind z. B. feucht gewordene Gemische, die Eisenfeile und Schwefel enthalten und bengalisches Feuer bestimmter Zusammensetzung. Siehe dies im Kapitel Vorsichtsmassregeln etc.

Explosion. Im allgemeinen ist eine jede stürmisch und plötzlich sich abspielende Reaktion, deren Produkte gasförmig sind, eine Explosion, auch wenn die auf einander reagierenden Stoffe schon selbst Gase sind. Im speziellen ist die Explosion also der plötzliche Zerfall einer mechanischen Mischung oder chemischen Verbindung in ihre Komponenten oder in Körper einfacherer Zusammensetzung, wobei in kurzem Zeitraum ein grosser Druck durch sich entwickelnde Gase erzeugt wird.

Veranlasst kann eine solche Explosion durch verschiedene Mittel werden, welche nicht für jeden Explosivkörper die gleichen zu sein brauchen. Es genügt manchmal das einfache Entzünden, manchmal ist ein Stoss, Schlag, Reibung, plötzliche Erhitzung nötig, wobei aber neben der Hitze noch die Volumveränderung während der Reaktion für die Brisanz (Explosionsheftigkeit) massgebend ist, um die Explosion hervorzubringen, stets aber sind, wie Frederic Abel zuerst hervorgehoben hat, eine gewisse Anzahl von Schwingungen und Schwingungen besonderer Art, welche als Folgen der obenerwähnten Ursachen auftreten, nötig. Z. B. explodieren Gasgemische (Luft mit Leuchtgas in entsprechenden Verhältnissen) durch Entzündung oder den

elektrischen Funken, Chlorstickstoff, wenn man ihn in siedendes Wasser wirft [1]), Jodstickstoff beim Erhitzen auf 100°; hat man von letzterem nur eine ganz kleine Probe auf einem kleinen Filtrierpapierstückchen angetrocknet und lässt dasselbe nur etwa einen Meter hoch auf die Erde oder auf einen Tisch flattern, so explodiert es beim Berühren des Bodens oder der Tischplatte. Versetzt man ein solches Blättchen auf die Weise in Schwingungen, dass man es auf eine Bassgeige legt, so explodiert es, wenn man die G-Saite streicht, während es beim Streichen der H-Saite nicht explodiert, da erstere eine grössere Anzahl Schwingungen in der Sekunde hervorruft (über 60) als letztere.

Die verschiedenen Explosionsursachen sind in der Folge bei den einzelnen Körpern besprochen, doch ist noch ganz allgemein zu sagen, dass jeder Explosivstoff eine bestimmte Temperatur hat, über die hinaus er nicht erhitzt werden darf, ohne dass er explodiert. Am gefährlichsten ist ferner der sogenannte Streifschlag, das ist ein gleitender Schlag. Dieser bringt die meisten Explosivstoffe zur Explosion, sogar wenn der Schlag mit Holz gegen Holz (Fussboden mit einem Besenstiel) geführt wird. Die chemischen Explosivkörper (im Gegensatz zu den mechanischen Mischungen, wie Schiesspulver, Feuerwerksätze) können aber auch infolge von Verunreinigungen, die von der Fabrikation herrühren, durch innere Zersetzungsvorgänge auf Bedingungen gebracht werden, welche ihre Explosion herbeiführen. Weiteres siehe im folgenden bei den einzelnen Sprengstoffen.

II. Die wichtigsten Sätze der Feuerwerkerei.

Je nach den Wirkungen, welche man von den Feuerwerkssätzen haben will, und je nach den Zwecken, welchen sie dienen sollen, ist ihre Zusammensetzung eine wechselnde. Nur aus einer verhältnismässig kleinen Anzahl von Körpern werden die Mischungen zusammengesetzt und hiermit die verschiedenartigsten Wirkungen erzielt. Einerseits dienen als Bestandteile der Sätze leicht verbrennbare Körper, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, Harze, Teer, andererseits müssen Körper zugemischt werden, welche ihrerseits in der Lage sind, Sauerstoff abzugeben, also ihrerseits die Verbrennung zu unterhalten, wie Salpeter (Kalisalpeter) und chlorsaures Kali. Eine dritte Reihe von Körpern dient zur Hervorbringung der Lichteffekte (Baryum-, Strontium-, Kupfer- und andere Salze), also zur Färbung der Flammen, und fein geraspelte Metalle, gröbere Kohlenpartikelchen zur Erzeugung von Funken- und Sprühfeuern.

Die Grundgemenge oder die Basis der meisten Feuerwerksmischungen bilden die sogenannten Fundamentalsätze. Diese sind:

1. Das Schiesspulver [2]).
   a) Kornpulver.
   b) Mehlpulver.
2. Der Salpeterschwefel.
3. Der graue Satz.
4. Der Kohlensatz.

---

[1]) Etwa ein bis zwei auf ein Blättchen Fliesspapier verbrachte Tropfen.
[2]) Siehe Fabrikation, Eigenschaften etc. des Schiesspulvers.

1. Schiesspulver.

a) Kornpulver. Man verwendet das Schiesspulver in gekörntem Zustande, wenn man es zu Stossladungen (also zum Herausschleudern von Feuerwerkskörpern aus Bomben, Mörsern, Gewehren etc.) oder zu Knalleffekten (Kanonenschläge etc.) benützen will; hier ist die Körnung notwendig, weil man eine lebhafte, rasche Verbrennung und schnellste Gasentwickelung erzielen will.

b) Mehlpulver ist ein gepulvertes Sprengpulver, welches die verschiedenen Feuerwerker von wechselnder Zusammensetzung benützen. Pirker benützt z. B. bei allen seinen Feuerwerken als Grundlage ein Sprengpulver, welches gepulvert und durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geschlagen ist und das aus

60,2 Gewichtsteilen doppeltraffiniertem Kalisalpeter,
18,4 „ Schwefel,
21,4 „ Erlenkohle besteht

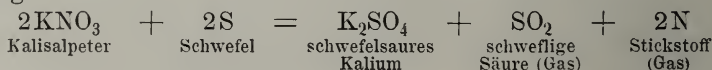
und bei der Wagnerschen Pulverprobe[1]) 20° Ausschlag gibt.

Eschenbacher nennt ein Sprengpulver, bestehend aus 70 Teilen Salpeter, 18 Teilen Schwefel und 12 Teilen Kohle als geeignet. Weiffenbach in Stuttgart mischt das Mehlpulver selbst zusammen aus seinen einzelnen Bestandteilen.

Alles in allem kann man sagen, dass jedes Sprengpulver sich zur Herstellung von Mehlpulver eignet, da man es in der Hand hat, die Stärke desselben mittels der Zusätze zu regulieren, doch ist das Weiffenbachsche Verfahren vorzuziehen. Es kommt das Mehlpulver zur Anwendung, wenn ein langsames Abbrennen erforderlich ist (siehe Ermittelung der Brennzeiten).

2. Salpeterschwefel[2]).

Derselbe ist ein Gemenge von 3 Teilen Salpeter und 1 Teil Schwefel und es ist diese Mischung annähernd nach den Aequivalentgewichten zusammengesetzt. Bei der Verbrennung dieses nur wenig Gasentwickelung gestattenden Satzes entsteht im wesentlichen schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickstoff. Den Vorgang veranschaulicht folgende einfache Gleichung:



$$\underset{\text{Kalisalpeter}}{2KNO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{2S} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{schweflige Säure (Gas)}}{SO_2} + \underset{\text{Stickstoff (Gas)}}{2N}$$

3. Grauer Satz.

Wird durch Beimischung von 7 Teilen Mehlpulver auf 100 Teile Salpeterschwefel bereitet. Derselbe dient z. B. zur Herstellung von Feuerballen. Diese dienen der Kriegsfeuerwerkerei und bestehen aus Zwillichbeuteln, die mit dem unter Verwendung von Weingeist gedichteten grauen Satz gefüllt

---

[1]) Wagnersche Pulverprobe siehe unter „Prüfung des Schiesspulvers“.

[2]) Der Salpeterschwefel ist die Grundlage für die meisten Leuchtsätze (siehe diese), ausserdem liefert er den grauen Satz.

sind, und die mittels Satzröhrchen (siehe S. 25) entzündet werden. Mit Schwefelantimon zusammen gemischt benützt man ihn zur Herstellung von Leuchtfackeln.

4. Kohlensatz

nennt man ein Mehlpulver, dem auf 500 Teile 6—8 Teile Kohle zugemischt ist.

Nicht scharf von obigen Fundamentalsätzen zu trennen sind die als

faule oder matte Sätze bezeichneten Mischungen, denn es sind Sätze, welche aus Mehlpulver bestehen, dessen Wirkung durch weiteren Kohlezusatz verlangsamt ist. Ausserdem spricht man noch von raschen und langsamen Schwärmersätzen und grünen Sätzen, das sind solche, die aus „grauen und faulen Sätzen" oder aus Mischungen von diesen bestehen. Weiter gehören hierher

die *Treibsätze*, welche aus Mehlpulver, Salpeter, Kohle (und zuweilen etwas chlorsaurem Kali) bestehen und die ihnen ähnlichen

Funkensätze, welche Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle (oder Salpeterschwefel und Kohle) darstellen:

Erstere werden in der Kriegsfeuerwerkerei zur Herstellung von Signalraketen, in der Kunstfeuerwerkerei ebenfalls zu Raketen verwendet. Es sind dies starke Papierhülsen, welche mit einem stark verdichteten, über einen „Dorn" geschlagenen Treibsatze gefüllt sind und an der Spitze einen Knallsatz oder sonst eine Versetzung enthalten (farbige Sterne etc.). Die geladene Hülse ist an einem leichten vierkantigen Holzstab angebracht, welcher der Rakete die Balance und die Richtung zu geben hat. Das wichtigste bei der Rakete ist die Seele oder Ausbohrung s der Fig. 1, die man herstellt, indem man den Satz von da an, wo die Seele beginnen soll über einen Dorn mit einem den entsprechenden Hohlraum führenden Stempel verdichtet, oder ihn aus dem durchweg dicht geschlagenen Satze ausbohrt[1]). Die Form der Ausbohrung soll schwach konisch sein, und es hat diese „Seele" den Zweck, eine ausgiebige und möglichst gleichzeitige Entzündung des Satzes zu bewirken. Den undurchbohrten bezw. nicht hohlen Teil des eingestampften Satzes nennt man *Zehrung* z, deren Höhe sich nach der lichten Weite (Kaliber) der Raketenhülsen richtet. Die Zehrung ist abgeschlossen durch eine durchbohrte Scheibe, die sogenannte Schlagscheibe x. h ist der Hut und k die Kammer in welche die Versetzungen kommen und die bei gewöhnlichen Raketen mit Knall fehlt. Der Knallsatz befindet sich dann hinter x eingewürgt. Die Raketen sind in China schon längst bekannte Feuerwerksstücke gewesen, als Congrève 1801 diese unabhängig von den Chinesen erfunden haben soll. Ruggieri beschreibt aber die Raketen schon lange *vor* der Congrèveschen Entdeckung in seinem Feuerwerksbuch nach den Angaben eines nicht genannten korsischen Seefahrers.

Fig. 1.



Rakete mit Hut.

Die Raketen dienen ausser ihrer Verwendung zu Feuerwerksschaustücken zu Signalzwecken, und mit Erfolg benützt man ferner gross-

[1]) Schlägt man mittels eines Nagels eine „Seele" in gewöhnliche Schwärmer und bindet sie an einen Stab, so hat man eine Rakete im kleinen.

kalibrige Raketen (5—8 cm lichte Weite und 70—90 cm Länge) zur Rettung Schiffbrüchiger, indem man mittels ihrer Hülsen Leinen vom Strand zum Schiff (Wrack), befördert, an welchen man Taue nachziehen kann, um so eine Verbindung des Strandes mit dem Schiff herzustellen. Die Hülsen sind häufig von dünnem Blech. Die Wurfraketen werden auf besonders konstruierten Lafetten aufgelegt, die man wie ein Geschütz mittels Kurbel nach dem Zielpunkt richten kann. Ausserdem dienen sie auch als Torpedofortbewegungsmittel als sogenannte Wasserraketentorpedos.

Die Sätze müssen reichlich Gas entwickeln und sind deshalb aus Mehlpulver herzustellen, welches einen Zusatz von Kohle erfahren hat, damit es durch Bildung von Kohlenoxydgas den Anforderungen gerecht wird. Die preussische Vorschrift für den Kriegsraketensatz ist folgende[1]. 32 Teile Salpeter, 12 Teile Schwefel, 32 Teile Mehlpulver und 16 Teile gepulverte Kohle (Hartholzkohle); nach anderen Vorschriften nimmt man folgende Sätze:

Mehlpulver . . .	8 Teile		Salpeter . .	16 Teile
gröblich gepulverte		oder	Kohle . . .	9 „
Kohle	3 „		Schwefel . .	4 „

Aus diesen Vorschriften sieht man, dass sich auch Kohlensatz gebrauchen lässt und diesen Sätzen die Funkenfeuersätze oder Funkensätze am nächsten kommen, denn letztere bestehen etwa aus folgenden Teilen:

Salpeter	12 Teile		16 Teile
Schwefel	3 „	oder	4 „
Kohle . . . . . (gröblich gepulvert)	5 „		9 „

Die Funkensätze werden zur Herstellung von sogenannten Brändern, das sind Hülsen, welche am vorderen Ende (Kehle) zu einer engen Ausströmungsöffnung gewürgt sind, benützt, welche dann in entsprechender Montierung und Gruppierung die Sonnen, Kaskaden, Fächer, Palmbäume, Fixsterne, Triangelfeuerräder etc. liefern. Diese Funkensätze werden ausser mit der ein rötliches Licht gebenden Kohle, mit Metallspänen etc. versetzt. Einige Vorschriften sind bei den entsprechenden Metallen angegeben. Solche mit Metallen etc. versetzte Funkensätze nennt man Brillantsätze. Weitere Satzmischungen und ihre Bezeichnung sind in der Zusammenstellung (S. 21 III.) angegeben, welche auch die Verwendungsart der Sätze in einer Reihe von Feuerwerksstücken (Artikeln) erkennen lässt. Weiteres über die Herstellung derartiger Artikel, auch der Raketen etc., ist in den zahlreich vorhandenen Rezeptbüchern der Kunstfeuerwerkerei nachzulesen (Eschenbacher, Websky, Pirker u. a.).

Leucht- oder Farbensätze enthalten ebenfalls einen der oben genannten Sätze oder Mischungen derselben, ferner fast ausnahmslos chlorsaures Kali und die entsprechenden farbiges Feuer erzeugenden Chemikalien (Strontian-, Barytsalpeter etc.).

Die Erzeugung der Buntfeuer, die sich unterscheiden lassen in Flammen (zur Beleuchtung grosser Räume mit farbigem Licht) die gewöhnlich in Tiegeln und ähnlichen Gefässen also offen abgebrannt werden, in Lichter, bei welchen der Satz in dünne Hülsen gefüllt ist (zur Gruppierung von Farben) und in Sterne, deren Zweck schon der Name angibt (Verbrennung während sie in der Luft schweben) beruht darauf, dass gewisse Körper in glühendem

[1] Busch-Hoffmann, S. 384, d. Bolleys Handb. d. chem. Technik. Bd. 6.

Zustande mit besonderem Licht leuchten, welche Farbe jedoch von der Temperatur abhängig ist, ja sich mit dieser verändern oder ganz verschwinden kann. Bringt man einen solchen Körper in Form eines sehr feinen Pulvers in eine Flamme, so wird er zum Glühen erhitzt und leuchtet dadurch mit der ihm eigentümlichen Farbe. Die Buntfeuersätze sind daher Mischungen von einem brennenden und einem zündenden Körper, welche ebenso wie das Schiesspulver, sich beim Anzünden unter Feuererscheinung zersetzen, wobei je nach der Natur des Körpers das ausgestrahlte Licht seine Entstehung kleinen, festen durch den Verbrennungsprozess aufwärts gerissenen und in starkes Glühen geratenen, oder glühenden gasförmigen Körpern verdankt. Hiernach erscheint es auf den ersten Blick leicht, einen Leuchtsatz selbst sich zusammen zu mischen, die Sache ist jedoch so einfach nicht, weil noch einige Faktoren mitsprechen, wie die Geschwindigkeit des Abbrennens (bei Sternen muss sie am grössten, bei den Lichtern geringer und den offenen Flammen am geringsten sein), die Temperatur bei der der farbgebende Körper am schönsten wirkt, die Schlackenbildung und die Schmelzbarkeit der Schlacken. Ob ein Körper sich zu Leuchtsätzen eignet probiert der Chemiker, indem er ihn als trockenes staubfeines Pulver in Flammen verschiedener Hitze (Wasserstoffflamme, deren Hitze man steigert durch Sauerstoff und mässigt durch Stickgaszufuhr, entleuchtete Gasflamme, Weingeistflamme) einstreut, um so den Einfluss des Temperaturwechsels kennen zu lernen. Doch ist dieses Verfahren auch nicht immer erfolgreich, denn z. B. Lithiumverbindungen färben diese Flammen, ja selbst die Weingeistflammen prachtvoll karminrot, in Leuchtsätzen geben sie aber mit dem die grösste Hitze entwickelnden Satz zwar ein schönes, aber die Flammenfärbung an Intensität lange nicht erreichendes Licht. Praktisch prüft der Pyrotechniker solche Körper, indem er sie einem Probesatz[1]) beimischt. Derselbe besteht aus einer innigen Mischung von:

chlorsaurem Kali	20	Gewichtsteile
Schwefel	5	„
Mastixharz	1	„

Zeigt der zu prüfende Körper mit diesem Probesatz eine entsprechend gute Entfaltung des Leuchtfeuers, so ist er zu Buntfeuern mit grösster Wahrscheinlichkeit zu gebrauchen. Ueber die Brauchbarkeit der einzelnen zur Herstellung von Buntfeuern, Lichtern und Sternen dienenden Körper, sowie über die Art ihrer Verwendung sind in den einzelnen Abschnitten über diese entsprechende Angaben gemacht.

Anmerkung über die Gruppierung der Farbenfeuer: Die Gruppierung der Farben beim Gebrauch der Buntfeuer ist von sehr bedeutendem Einfluss auf ihre Wirkung (Effekt). Als allgemeine Regeln sind folgende anzugeben:

Grün ist am schönsten mit Rot, schön mit Gelb, schlecht mit Weiss, am ungeeignetsten aber mit Blau. Rot lässt sich so ziemlich mit allen Farben verbinden: Am wirkungsvollsten ist Grün — schwachrote Feuer (z. B. mit den billigen Calciumpräparaten hergestellt) strahlen mit prächtiger karmoisinroter Flamme, wenn man daneben ein starkes grünes Licht abbrennt, umgekehrt wird ein schwach grünes Feuer durch ein daneben erzeugtes stark rotes Feuer zum tiefgrasgrünen Strahlen gebracht — dann kommen der Reihe nach Gelb, Blau und Weiss. Gelb lässt sich ebenfalls mit allen Farben verbinden, wie das Rot, jedoch mit viel geringerem Effekt. Weiss verliert an Effekt mit allen Farben, am wenigsten mit Rot, dann der Reihe

[1]) Dinglers Polytechn. Journal. **119**, 208.

nach mit Gelb, Grün und Blau. Blau wird durch andere Farben am wenigsten gehoben, ein wenig gesättigter wird jedoch eine schwachblaue Flamme durch daneben abgebranntes starkes rotes oder gelbes Feuer. Alle diese Erscheinungen beruhen auf der Eigentümlichkeit des Auges, welches durch Einwirkung starker farbiger Strahlen ermüdet, und gleichzeitig empfindlicher wird für die komplementäre Farbe des entsprechenden stärkeren Lichtes.

Mischt man verschiedenfarbig brennende Sätze zusammen, so erhält man teils andere Farbentöne, teils anstatt der zu erwartenden Mischfarbe eine nahezu weisse Flamme. Durch Mischen von Rot und Gelb erhält man ein schwaches Orange. Blau und Gelb geben ein nicht intensives schwaches Grün. Rot und Blau zusammen geben Violett, als die einzige durch Mischen der anderen Farbenfeuer herstellbare gute Mischfarbe. Rot und Grün geben Weiss. Im Laboratorium hat Verfasser vor kurzem ein französisches Präparat, ein Weissfeuer zu untersuchen gehabt, welches nach der Analyse aus Strontiansalpeter, Barytsalpeter und Schellack bestanden hat.

Lassen sich die Satzingredienzen, also die Satzbestandteile unmittelbar einfach zusammenmischen, so nennt man die Sätze kalte Sätze (das Kaltgeschmolzenzeug unserer alten Bombardire und Feuerwerker). Warme[1]) Sätze sind dagegen diejenigen Mischungen, die durch Zusammenschmelzen hergestellt sind (vergl. das Mischen der Sätze etc.) — Kaliumchloratschwefel nennt man einen aus 125 Teilen Kaliumchlorat und 35 Gewichtsteilen Schwefel bestehenden Satz, der als Beimischung für Leuchtsätze genommen wird. Hier kann das Kaliumchlorat durch das weniger gefährliche Kaliumperchlorat ersetzt werden (vergl. Kaliumperchlorat).

Ausser diesen Sätzen seien noch erwähnt die Brandsätze, mittels welchen man den Zweck verfolgt, brennbare Objekte auf grössere Entfernungen hin in Brand zu stecken. Dieselben müssen so gemischt sein, dass sie mit der Eigenschaft langsam abzubrennen, eine möglichst grosse Wärmeentwickelung verbinden. Der preussische Satz für Brandgeschosse bestand z. B. aus 76 Teilen grauem Satz und 24 Teilen Kolophonium. In Bayern war ein Satz von Mehlpulver und sogenanntes Warmgeschmolzenzeug üblich.

Die Stankkugelsätze haben den Zweck, beim Abbrennen eine grosse Menge unatembarer Gase zu liefern, was mit Hilfe von stark schwefelhaltigen Sätzen (z. B. Versetzen des Salpeterschwefels — vergl. S. 16 — mit soviel Kohle, dass er fortbrennt) durch Entwickelung der stechend riechenden und die Atemwerkzeuge reizenden schwefligen Säuren erreicht wird. Mit ähnlichen Sätzen sind die Feuerlöschdosen gefüllt, da eine reichliche Entwickelung schwefliger Säure die Verbrennung unterdrückt, oder mit anderen Worten das Feuer erstickt. Auch die Desinfektionsschwärmer, die früher zur Desinfektion von Wohnräumen etc. empfohlen worden sind, sind mit solchen Sätzen hergestellt. Ihre Wirkung beruht auf den desinfizierenden Eigenschaften der sich bei ihrem Abbrennen entwickelnden schwefligen Säure.

---

[1]) Als Warmgeschmolzenzeug galt z. B. ein Satz von etwa folgender Zusammensetzung: grauer Satz 85 Teile, Mehlpulver 29 Teile, Schwefelantimon 5 Teile. Er dient zur Herstellung von Leuchtkugeln und als weisses Flammfeuer.

III. Zusammenstellung der Hauptrepräsentanten der Kunstfeuerwerkstücke mit ihren Sätzen.

Die Feuerwerkstücke stammen aus einer ersten Fabrik Deutschlands. Die qualitative Analyse bezw. Identitätsbestimmungen wurden im städtischen Laboratorium Stuttgart vorgenommen.

1. Brillantfontänen ohne Knall: Mehlpulver, gröbere Kohle, grobe Stahlspäne (besonders sogenannte Filière).
2. Kanonenschlag: Kornpulver (Scheiben-) und Mehlpulver.
3. Kaskaden mit Brändern, Salonpalmbaum mit Brändern: Mehlpulver, Kohle, feine Stahlspäne.
4. Umläufer mit zwei Brändern: ein Bränder enthielt Goldsandsatz (das ist ein Satz aus Mehlpulver, Kohle und Goldsand), der andere Mehlpulver, Kohle und Stahlspäne.
5. Kaskaden mit drei Brändern (drehend): Mehlpulver, Kohle und grobe Stahlspäne.
6. Feuerräder (Triangel), mit drei Brändern: einer mit Kohlensatz, einer mit grünem Satz und einer mit Goldsandsatz.
7. Tourbillons (= Tischraketen): Kohlensatz.
8. Salonfeuerrädchen, Triangelform wie Nr. 6 nur kleiner: wie Nr. 6.
9. Telegraphenraketen einfache und doppelte: Kohlensatz.
10. Mitrailleusen mit sieben Röhren: aus Goldregen-[1]), Silberregen-[2]) und Kometensatz (= schwacher Satz aus Mehlpulver und Kohle) bestehend.
11. Chinesische Fächer mit drei Brändern: Kohlensatz mit bengalischen Körnern (Strontian, Baryt), letztere chlorathaltig.
12. Kometenkästen (Pots à feu): Stossladung (Pulver), dann Bränder mit Schwärmersatz und mit Kohlensatz.
13. a) grosse Schwärmer, b) kleine Schwärmer: halbgrüner Satz (Mehlpulver, Schwefel, Kohle und Salpeter).
14. Salonschneckenrädchen: grüner Satz.
15. Kalospinthe: grüner Satz, grobe Stahlspäne und Pfeifsand[3]). (Der Feuerstrahl entfährt beim Entzünden dem in der Hand gehaltenen Feuerwerkskörper unter lautem Pfeifen.
16. Brillantbouquets: grüner Satz, mit groben Stahl- und Aluminiumspänen.
17. Prachtfontänen: wie Nr. 16.
18. Pots à feu mit Schwärmern: Stossladung von Pulver und kleine Schwärmer wie Nr. 13b.
    Pots à feu mit Fröschen: Stossladung von Pulver mit Fröschen wie Nr. 35.
19. Konfettibomben: Stossladung (Pulver) und ausgehauene verschiedenfarbige Papierblättchen in der Grösse und Form eines silbernen Zwanzigpfennigstückes.

---

[1]) Mehlpulver, Kohle und Eisenfeile.
[2]) Bleisalpeter, Kalisalpeter und Kohle.
[3]) Pfeifsand ist mit einem übrigens nicht sensiblen, den Charakter eines Sprengstoffes entbehrenden Pikrinsäurepräparat hergestellt. Siehe unter Pikrinsäure.

20. Gold- und Silberregenfontänen: Gold- und Silberregen-, sowie Kohlensatz mit farbigen Körnern (Strontian, Baryt), letztere chlorathaltig.
21. Viktoriabrillantpalmen: Kohlensatz mit groben Stahlspänen.
22. Magische Salonbouquets: Kohlensatz mit farbigen Körnern, letztere chlorathaltig.
23. Römische Lichter mit bunten Leuchtkugeln: Stossladung von Pulver, schwacher Satz, Leuchtkugeln: chlorathaltiger Farbensatz.
24. Kometen: Stossladung und Bränder wie Nr. 12.
25. Salonfontäne: Kohlensatz und farbige Körner (chlorathaltig).
26. Kaiserfontäne: vorne Kohlensatz, dann Goldregensatz, dann Satz mit Aluminiumspänen.
27. Raketen: fauler Satz (Kohlensatz).
28. Magnesiumfackeln, grün und rot: grün: Baryumnitrat und Schellack, rot: Strontiumnitrat und Schellack, beide wenig Chlorat.
29. Brillantsterne: vorne Schellackkugelfeuer (auch grün bengalisches Feuer) und Kohlensatz.
30. Handschlangen: Hülse mit wenigen Pulverkörnchen (Stossladung), die einen Schwärmer — siehe Nr. 13b — herausstösst.
31. Knallraketen: fauler Satz, hinten Knall (Scheibenpulver).
32. Silbersternfontänen: Silberregensatz.
33. Prachtstäbeumläufer (zwei Bränder): ein Bränder mit Kohlensatz und Bleiglätte; der andere Bränder enthält Goldsandsatz.
34. Vulkane: grauer Satz mit Stahlspänen.
35. Frösche, grosse und kleine: Mehlpulver.
36. Goldchop, Pelotonfeuer, a) aus ganz kleinen Schwärmern, b) aus grösseren Schwärmern hergestellt: Schwärmersatz wie Nr. 13b.
37. Bengalische Fackeln: bengalisches Schellackfeuer (chlorathaltig).
38. Hesperidenfontänen: Kohlensatz und Filière (grobe Stahlspäne).
39. Vergissmeinnichtregen: Kohlensatz mit farbigen Körner (chlorathaltig).
    Silberregen: Silberregensatz.
    Cagliostroregen: Silberregensatz vorne, zum Schluss pfeiffend (s. d.).
40. Radfahrerbomben = grosse Knallerbsen: grobe Sandkörner mit etwas Knallsilber.

Chemische Untersuchung der Sätze: Bei der Mannigfaltigkeit der Mischungen lassen sich hierfür Normen nicht aufstellen. Man hat die Analyse wie beim Pulver angegeben vorzunehmen und die anorganischen Körper nach dem allgemeinen Gang der Analyse zu ermitteln.

IV. Die Zündungen.

Die Zündungen sind ein wichtiger Hilfsteil der Feuerwerkerei, von ihren richtigen Funktionen hängt das Gelingen des ganzen Feuerwerks ab.

1. Der Anfeuerungsteig.

Dieser ist ein Gemenge von Mehlpulver und Alkohol (Spiritus); zur Bereitung „dicker“ Anfeuerung setzt man zu 1000 g Mehlpulver 570 ccm

Spiritus. Zur Bereitung von „dünner“ Anfeuerung nimmt man auf 1000 g Pulver 720 ccm Spiritus. Man mengt das Ganze am besten in einem kupfernen Napf oder in einer porzellanenen Abdampfschale etc. mit den Händen gut durcheinander. Die Anfeuerung dient zur Bestreichung der Stoppinen (vergl. diese Seite) bei den Brandlöchern in den durch das Würgen der Hülsen entstandenen Kesseln — z. B. Befestigung des Zunders bei Fröschen und Schwärmern — überhaupt werden jene Stellen, die Feuer fangen sollen, damit bestrichen. Soll die Anfeuerung gut haften, so fügt man den oben erwähnten Gemengen eine Lösung von 16 g Gummi arabicum in 140 ccm Wasser zu.

2. Anfertigung der Zündschnüre (Lunten, Ludelfäden, Stoppinen).

Drei- bis vierfaches Baumwollgarn[1]) wird mit dicker Anfeuerung vollständig imprägniert und mit Mehlpulver bestreut. Man lässt die mit der Anfeuerung imprägnierten Baumwollfäden 6—8 Stunden lang einwirken, zieht sie dann, nachdem sie zuvor auf einem Haspel aufgewickelt sind, durch eine sogenannte Leere (d. i. ein Brettchen mit Löchern entsprechender Stärke), um ihnen die gewünschte Stärke zu geben und eine gleichmässige Dicke zu erzielen und lässt sie dann an der Luft trocknen. Hierauf zieht man sie wieder durch mit Gummi arabicum versetzten Anfeuerungsteig, dann durch die Leere, bestreut sie gleichmässig mit Mehlpulver, trocknet sie, schlägt sie in Papier ein und bewahrt sie in trockenen Kästen oder Tonnen an einem trockenen Platze auf.

Nach Vorschrift der preussischen Artillerie benötigt man zu einer Zündschnur von 100 m Länge und 0,52 cm Durchmesser an Materialien: 2,94 kg Mehlpulver, 4,35 l Spiritus, 21,2 g Gummi arabicum und 0,24 kg Baumwollgarn. Brennzeit: 1 m = 24 Sekunden.

Bessere Zündschnüre erhält man, wenn man das Baumwollgarn zuvor mit Luntenbeize behandelt und trocknet [2]).

Beim sogenannten Leitfeuer ist die Stoppine verdeckt. Diese verdeckten Schnüre dienen zur Sicherung der zu entzündenden Feuerwerkskörper und um die Zündungen sicherer und rascher zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck werden die Stoppinen mit Papierhülsen umgeben.

Ludelfäden oder Papierstoppinen sind ebenfalls in Papierhülsen befindliche Zündschnüre; in der Regel ca. 28 cm lang und von 0,33—0,21 cm Durchmesser. Sie dienen dem gleichen Zweck, wie die Leitfeuer.

Die Luntenbeize. Der Zweck der Luntenbeize ist ein doppelter; einesteils soll sie den Luntenfaden oder die Zündschnur brennbarer machen, d. h. die Verbrennung beschleunigen, anderenteils verlangt man ein sicheres, ruhiges und gleichmässiges Fortbrennen der damit gebeizten Zündfäden (z. B. bei den Zeitzündern). Die Beize besteht aus einer Salpeterlösung und zwar 1 Teil Salpeter auf 10 Teile Wasser. Man legt die trockenen Baumwollfäden in Strähnen in die Lösung ein, lässt sie 12 Stunden darinnen, ringt aus und trocknet.

Langsam brennende Lunten, z. B. für Taschenfeuerzeuge, werden

---

[1]) Reinigung des Garns von Fett wie bei den Schiesswollschnüren S. 24 und bei der Schiessbaumwolle angegeben.

[2]) Siehe unter Luntenbeize.

erhalten, indem man locker gesponnene oder geflochtene Stricke aus Baumwollgarn in eine kochende Lösung von 1 Teil Bleinitrat in 10 Teile Wasser verbringt und ca. 1 Stunde lang kocht. Alsdann lässt man die Schnur abtropfen und an der Luft trocknen. Ein anderes Verfahren besteht darin, die Schnüre in einer Lösung von essigsaurem Blei (1 Teil Bleiacetat[1]) und 20 Teile Wasser) zu kochen und die so behandelten abgetrockneten Schnüre noch in eine Lösung von 1 Gewichtsteil Kaliumchromat und 10 Gewichtsteile Wasser zu verbringen. Die getrockneten Schnüre sind infolge des gebildeten Bleichromats schön gelb.

Solche Lunten werden häufiger zu Sprengzwecken als zur Feuerwerkerei benutzt.

Die sogenannte Kanonenlunte wird dargestellt, indem man 50 kg gereinigtes Werg in eine Lösung von 1,8 kg Bleizucker oder chromsauren Kalis in 143 l Wasser verbringt und nach einigen Tagen herausnimmt und trocknet.

Zündpapier. Dasselbe kann bei trockenem Wetter unmittelbar anstatt der Lunte zu Feuerleitungen dienen, auch wird es zu mannigfachen Zündzwecken benutzt. Man stellt es dar, indem man auf Löschpapier beiderseitig dünne Anfeuerung gleichmässig aufträgt und sie mit Mehlpulver bestreut.

3. Schiesswollzündschnüre.

Zündschnüre aus Nitrocellulose (Cellulosenitrat).

Ihre Darstellung siehe unter Schiessbaumwolle. Unter allen Zündvorrichtungen pflanzen sie das Feuer am raschesten fort. Ein solcher Zündfaden dient hauptsächlich zum Entzünden grosser kombinierter Feuerwerksschaustücke. Er brennt ungeheuer rasch und teilt das Feuer z. B. einem Zündpapier, um das er gewickelt ist, absolut sicher mit und hat diese Zündung noch den Vorteil der Billigkeit (gegenüber elektrischer Zündung) und ihrer Verwendbarkeit bei Regenwetter.

Erwähnt seien noch die

4. Zündungen mit Dynamit.

Diese werden aus dem Dynamit, einer innigen Mischung von Kieselguhr (Infusorienerde) mit Nitroglycerin in wechselnden Verhältnissen, hergestellt. Die weiche plastische Masse wird ausgerollt und in geeignete Hülsen von Papier, gummierter Leinwand, Wachspapier, Bleifolien etc. verbracht. Ihre Wirkung ist nun zwar anerkanntermassen tadellos, allein sie sind sehr kostspielig und ihre Anwendung in den Händen Ungeübter gefährlich. Siehe unter Dynamit.

5. Zündlichter.

Die Zündlichter sind Feuerwerkskörper, welche eine sichere und rasche Entzündung von Ladungen und Feuerwerkskörpern bewirken sollen und überall da zu verwenden sind, wo die Lunte (siehe S. 23) ihren Dienst versagt. Das Zündlicht muss daher ausserordentlich gut brennen und darf selbst beim heftigsten Sturzregen nicht verlöschen. — Die Sätze der Zündlichter sind daher sehr reich an Sauerstoff und zwar wird empfohlen, den

[1]) Essigsaures Blei.

dazu erforderlichen Salpeterschwefel (siehe S. 16) warm [1]), d. h. durch Zusammenschmelzen und nachheriges Pulvern zu bereiten.

Die Zündlichter, die ca. 40—50 cm lang sind, sollen mit einer ca. 8 cm langen Flamme verbrennen. Die erforderlichen Hülsen werden aus starker Pappe gefertigt, die, damit sie mit verbrennt, mit Salpeter getränkt wird, ihre lichte Weite beträgt ca. 1 cm. Der Satz selbst, zu dessen Bereitung mehrere Vorschriften folgen, wird in Portionen von ca. 5 cm Höhe eingetragen und durch einige Schläge mit dem Schlegel auf den Stempfel nur schwach gedichtet. Bisweilen feuchtet man den Satz mit etwas Leinöl an.

	(preussischer Satz)		(französischer Satz)	(schwedischer Satz)
Salpeterschwefel	100 Teile	Salpeter . .	6 Teile	24 Teile
Kolophonium .	7 „	Schwefel . .	3 „	14 „
Mehlpulver . .	85 „	Mehlpulver .	1 „	11 „
		Kolophonium	0 „	1 „

6. Satzröhrchen.

Die Satzröhrchen sind im wesentlichen Zündlichter in kleinerem Massstabe, sie werden an den Feuerwerksstücken befestigt und sollen eine sichere Zündung bewerkstelligen. Man fertigt sie aus starkem Papier und gibt ihnen einen Durchmesser von etwa 0,5 cm und eine Länge von 6—8 cm. Man füllt ca. 2—3 cm hoch Mehlpulver ein, drückt es fest und füllt auf dieses eine Schichte eines Zehrungssatzes. Solche Mischungen sind:

	preussische Vorschrift
Salpeterschwefel . . .	100 Teile
Mehlpulver	25 „

und die für die Zeitzünder angegebenen.

7. Zeitzünder.

Von diesen wird noch bei der Ermittelung der Brennzeiten (siehe dies) die Rede sein. Dieselben werden in der Feuerwerkerei allenthalben gebraucht, manche Feuerwerksstücke können nur glücken und die verlangte Wirkung hervorbringen, wenn diese Teile, z. B. Bränder, Schwärmer etc. eine genau festgestellte Brennzeit haben. Die Zeitzünder an sich werden gebraucht, wenn man Sprengladungen oder Feuerwerkskörper nach Ablauf einer bestimmten Zeit entzünden will. Diese Zeitzünder stellen an einer Seite geschlossene Röhren dar, welche mit einem Satz derart gefüllt sind, dass eine ganz bestimmte Brenndauer erzielt wird. In der Artillerie haben diese Vorrichtungen früher eine grosse Bedeutung gehabt. Sie dienten zur Entzündung der Projektile (Granaten etc.). Ist die Flugzeit bekannt, so hat man es in der Hand, die Zeitzünder so zu regulieren, dass beim Eintreffen des Geschosses am Ziele die Explosion erfolgen musste. Die Entzündung des Zündersatzes erfolgt durch die abbrennende Geschützladung. Im Jahre 1870 hatten die Franzosen noch vielfach Zeitzünder [2]). Diese haben für Granaten

---

[1]) Vergl. das Kapitel über das Mischen der Sätze etc.

[2]) Anstatt der Zeitzünder gibt es die Konkussionszünder (Zündsatz mit Schlagbolzenvorrichtung) oder Aufschlagzünder, ferner Kombinationen von Aufschlagzündern

aus reinem Mehlpulver, für Bomben und Handgranaten aus einem Satz aus 3 Teilen Mehlpulver, 2 Teilen Salpeter und 1 Teil Schwefel bestanden.

Es bestanden in Preussen folgende Zündersätze:

	Bombenkanonen 25 und 50pfündige Mörser	7—10pfündige Mörser	von Spiegel und Handmörsergranaten
Grauer Satz	70 Teile	75 Teile	80 Teile
Mehlpulver	30 „	25 „	20 „

Auch aus den beschriebenen Zündmitteln ist zu ersehen, dass es sich der Hauptsache nach um einige wenige Bestandteile (Pulver, Salpeter, Schwefel etc.) handelt, wobei die Unterschiede in ihrer Wirkung nur durch ihr Mischungsverhältnis, Satzdichte und durch die zu gebende Form hervorgerufen werden. Folgende, der Abhandlung von E. v. Meyer, aus Bolleys Handbuch entnommene Tabelle diene zur Veranschaulichung der Brenndauer der Zündersätze.

Diese in der Tabelle angegebenen Brennzeiten werden sich je nach der Satzdichte verchieben; es soll daher die Tabelle nur die Mischungsverhältnisse des Satzes im allgemeinen zeigen:

Grauer Satz	Mehlpulver	Brennzeit von 2,6 cm in Sekunden	Grauer Satz	Mehlpulver	Brennzeit von 2,6 cm in Sekunden
100	0	42,62	45	55	2,83
90	10	22,91	40	60	2,76
80	20	7,21	35	65	2,75
70	30	4,54	30	70	2,72
65	35	3,65	20	80	2,50
60	40	3,42	10	90	2,32
55	45	3,18	0	100	2,29
50	50	2,97			

Es erübrigt hier noch einige Worte über die Zündung auf elektrischem Wege zu sagen, da der Feuerwerker und auch der Chemiker in die Lage kommen kann, hierüber Auskunft geben zu müssen. Die Benutzung der Elektrizität zum Zünden ist einmal von Vorteil, wenn aus Sicherheits- oder anderen Gründen auf eine grosse Entfernung hin die Entzündung verursacht werden soll, oder wenn eine grössere Anzahl von Objekten gleichzeitig entzündet oder entladen werden sollen. Es wird aus diesen Gründen somit insbesondere die Sprengtechnik sich dieses Zündungsmittels bedienen.

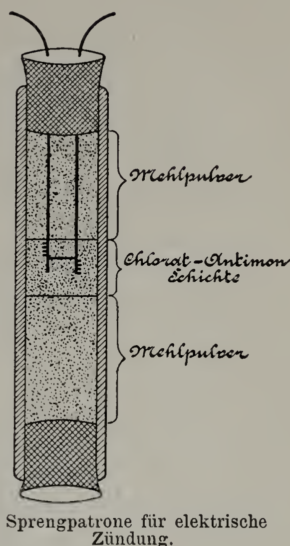
Sehen wir von der Elektrizitätsquelle ganz ab, welche eine Reibungselektrisiermachine mit ihren raschen, aber sehr langen Funken, oder eine Magnetoelektrisiermaschine mit ihren kurzen, aber längere Dauer besitzenden Funken oder einen Rumkorffscher Funkeninduktor sein kann; um sicher zu zünden, benötigt man in allen Fällen hierzu Sprengpatronen. Es ist daher die Zündung auf elektrischem Wege eine sekundäre. Zur Herstellung solcher Patronen empfehlen Gaiffe und Comte Knallquecksilber,

---

und Zeitzündern, wobei letztere in gewöhnlicher Weise eingestellt (= tempiert) werden. Dies geschieht durch Drehung, so dass eine kleinere oder grössere Satzschichte verbrennen muss, ehe die Sprengladung erreicht ist.

Abel bringt an die Entzündungsstelle einen Satz von chlorsaurem Kali, Cyankupfer und Coakspulver, andere empfehlen chlorsaures Kali und Schwefel- oder Phosphorkupfer, kurz, es kehren alle Zündmittel wieder, die man schon zur Perkussionszündung (Zündung durch Stoss und Schlag, Aufschlagen eines Bolzens, eines Hahns) empfohlen hat.

Fig. 2.



Sprengpatrone für elektrische Zündung.

Wie eine solche Sprengpatrone[1]) am einfachsten hergestellt werden kann, zeigt Fig. 2. Eine cylindrische Röhre wird unten durch einen Kork verschlossen; hierauf drückt man eine Schichte Mehlpulver ein, bringt hierauf eine Lage eines Gemenges von Kaliumchlorat und Schwefelantimon. In diese Schichte herein ragen die Leitungsdrähte, die unter sich durch einen sehr feinen Platindraht verbunden sind. Auf der Chloratantimonschichte ist wieder eine Schichte Mehlpulver und auf dieser ein Kork, durch welchen die Drähte hindurch gehen. Wird der Strom geschlossen, so kommt der Platindraht ins Glühen, die Zündmasse explodiert und überträgt die Explosion auf das Pulver in der Mine etc. Wenn die elektrische Leitung gut angelegt und die Elektrizitätsquelle stark genug ist, so kann man beispielsweise mit Hilfe solcher Patronen eine unbegrenzte Anzahl Minen gleichzeitig zur Explosion bringen.

Mit der elektrischen Zündung auf vorstehende Weise haben wir das Gebiet der Initialzündungen betreten und können diese Abteilung nicht schliessen, ohne noch einige Bemerkungen über die sogenannten Initialzündungen zu machen.

8. Initialzündungen.

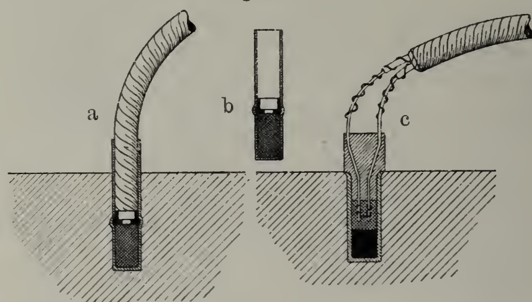
Die eigentlichen Initialzündungen sind das bequemste Mittel, in den Sprengstoffen die aufgespeicherte Energie zur Auslösung zu bringen, sie also zur Explosion zu bringen. Während die Schwarzpulvermischungen, die ihnen ähnlichen Pulver, das Knallquecksilber (Knallsilber) und die Feuerwerkssätze durch blosse Zündung, also Berührung mit einem brennenden Körper detonieren oder in Wirkung gesetzt werden, müssen bei den eigentlichen Sprengstoffen kräftige Erschütterungen hervorgerufen werden. Zu diesem Zweck benutzt man die Molekularerschütterungen des explodierenden Knallquecksilbers. Körper, welche gegen diese Wirkung unempfindlich bleiben, kommen im allgemeinen für die Sprengtechnik nicht in Betracht. Die Herstellung solcher Zündsätze, siehe unter Fulminat. Als Mittel die Zündhütchen oder die ihnen ähnlichen Sprengkapseln, welche den Knallquecksilbersatz enthalten zur Detonation zu bringen, dient bekanntlich bei den Feuerwaffen die „Perkussion“[2]), in der Sprengtechnik aber das rasche

[1]) Eschenbacher, Die Feuerwerkerei, Hartlebens Verlag.
[2]) Siehe diese Seite oben.

Erhitzen. Letzteres erfolgt entweder mittels Zündschnur, die man in die Sprengkapseln einsetzt oder auf elektrischem Wege. Die Anordnung der Zündschnurzündung zeigt Fig. 3—5 [1]). Als Zündschnur kann die Bickfordsche Zündschnur dienen, deren Pulverseele nach neueren Patenten durch nitrierte [2]) und mit Salpeter getränkte Hanfschnüre ersetzt ist. Fig. 5 c zeigt eine Sprengkapsel mit elektrischem Glühzünder: hierbei ist der Hohlraum einer fertigen Zündkapsel noch mit einem aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestehendem Satz, wie er in der oben angegebenen Patrone für elektrische Zündung sich befindet, angefüllt, wobei die durch einen dünnen Platindraht verbundenen Enden eines Doppelkabels eingesetzt bezw. eingekittet sind. Beim Schliessen des Stroms bringt der ins Glühen kommende Platindraht den Kaliumschwefelantimonsatz, dieser den Knallquecksilbersatz zur Detonation.

Die Bickfordsche Zündschnur brennt etwa zu 9,6 m pro 1 Minute ab. Als Ersatz der elektrischen Zündung gebraucht man in der Kriegstechnik

Fig. 3—5.



a) Sprengkapsel mit Bickfordscher Zündschnur. b) Sprengkapsel. c) Sprengkapsel mit elektrischem Glühzünder.

für momentane Zündungen bezw. Feuerleitungen schnellbrennende und detonierende Zündschnüre. Eine solche Momentzündschnur besteht z. B. aus einem Baumwollfaden, der durch einen Brei von Mehlpulver oder von chlorsaurem Kali und Bleieisencyanür, statt des letzteren auch Schwefelantimon gezogen, dann lose umsponnen und sonst wie die Bickfordsche Zündschnur behandelt ist. Erstere brennt mit 150 m pro Sekunde, letztere mit 60 m pro Sekunde ab. Von Interesse sind auch die in Frankreich aufgekommenen detonierenden Zündschnüre, cordeaux détonnants, tubes détonnants, die in der Weise hergestellt werden, dass man feingemahlene Schiessbaumwolle in Bleiröhren von 12 mm lichter Weite einfüllt, die Röhren am Ende verschliesst und sie auszieht, bis die Seele mit der Schiesswolle noch 4 mm Durchmesser hat. Zündet man eine solche Schnur an, so verlöscht sie bald, bringt man sie mit einem Zündhütchen zur Detonation, so erreicht sie eine Explosionsgeschwindigkeit von 5000 m pro Sekunde [3]).

Amorces dienen ebenfalls als Zündmittel, hauptsächlich aber bilden sie die Munition der Kinderpistolen, sie bestehen aus einem Gemisch von

[1]) Fig. 3—5 aus Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren 1894.
[2]) Nitrierung siehe unter Schiessbaumwolle.
[3]) Seyfferth, Initialzündungen in Luegers Handb. d. ges. Technik.

Kaliumchlorat, rotem Phosphor und Gummi, das zwischen zwei aufeinandergeklebte kleine Papierblättchen eingebettet ist.

Ueber die Initialzündungen der Geschütztechnik (Schlagröhren-Friktionszünder und Geschosszünder), soweit oben nicht davon die Rede war, siehe die Spezialiitteratur.

V. Rohstoffe und Bestandteile der Feuerwerkskörper.

1. Kaliumverbindungen.

Kalisalpeter.

Kalium nitricum. Salpetersaures Kalium. Kaliumnitrat.
Formel = KNO_3. Molekulargewicht = 101.

Geschichtliches. Der arabische Chemiker Geber (8. Jahrhundert) nannte den Kaliumsalpeter sal petrae (vom lateinischen sal = Salz und petra = Stein, also Steinsalz. Zeitgenossen von diesem nennen ihn sal petrosum vom griechischen πέτρος (petros) = Stein, Fels. Es ist nun möglich, dass damals der Salpeter wegen seiner äusserlichen Aehnlichkeit mit dem richtigen Steinsalz so geheissen worden ist, oder aber es leitet sich sein Name von der Stadt Petra ab, von wo aus vielleicht der Salpeter damals in den Handel gebracht worden ist. Erst fünf Jahrhunderte später nennt Raimund Lullius den Salpeter sal nitri (griechisch νίτρον = fixes Alkali) zur Unterscheidung von „nitrum", unter welcher Bezeichnung die alten Griechen und Römer die natürlich vorkommende Soda verstanden haben. Mit der Erkenntnis der Zusammensetzung des letzteren Körpers und der Annahme der Bezeichnung Natron für den letzteren ging der Name nitrum auf den Kaliumsalpeter über. Geber benutzte den Salpeter zur Darstellung von Salpetersäure. In seinen Zeiten hat das betreffende Salz bereits zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Zündsätzen gedient.

Vorkommen. Das salpetersaure Kalium kommt in der Natur sehr verbreitet vor; es ist in geringen Mengen in der oberen Erdschichte enthalten und bildet einen wirksamen, die Fruchtbarkeit mitbedingenden Bestandteil der Ackerkrumme; da das salpetersaure Kalium leicht löslich ist, so findet es sich auch in den Pflanzen. In heissen Ländern kommt es aber auch in grösseren Mengen in der Erde vor, so in Bengalen, Aegypten, Ceylon. Unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft bildet sich aus den in der Erde enthaltenen faulenden und verwesenden, stickstoffhaltigen organischen Stoffen unter Mitwirkung von Bakterien Ammoniak und aus diesem Salpetersäure, die mit Basen, namentlich mit Kali und Kalk in Verbindung tritt. Derselbe Vorgang findet statt bei der Salpetergewinnung aus der künstlich zubereiteten Salpetererde, einem Gemenge von Kali und kalkhaltiger Erde mit faulenden und verwesenden, organischen Abfällen aller Art, das, in lockere schmale Wände geformt und angefeuchtet, jahrelang der Luft ausgesetzt wird.

Darstellung bezw. Gewinnung. Ausser aus vorstehend erwähnter, in den sogenannten Salpeterplantagen angelegter künstlicher Mischung durch Auslaugen wird auch in Ostindien, wo die Bildung des Salpeters durch das

feuchte heisse Klima sehr befördert wird und wo er aus diesen erdigen Massen auswittert, der Salpeter gewonnen. Die kalkhaltige, urinreiche Erde der Ablagerungsstätten von Schmutz und Kehricht wird mit Wasser ausgelaugt, der wässerige Auszug mit Holzaschenlauge oder Pottasche vermischt, um das salpetersaure Magnesium und Calcium zu zersetzen, worauf man die so gewonnenen Laugen in ausgemauerten, flachen Behältern in der Sonne verdunsten lässt. Das hierbei sich ausscheidende rohe Produkt bildete früher als roher, indischer Salpeter, einen bedeutenden Handelsartikel. Den in Aegypten durch künstliche Anhäufung solcher Schmutzmassen erzeugten und durch Auslaugen gewonnenen Salpeter bezeichnete man als Plantagensalpeter. Alle diese Produkte sind natürlich sehr unrein. Ausser der Hauptsache, dem salpetersauren Kali, sind auch Chlorkalium und Chlornatrium, Eisensalze und eine Menge anderer Beimengungen darin enthalten.

Da nun die Löslichkeitsverhältnisse des Salpeters und der ihn verunreinigenden Beimengungen in warmem Wasser durchaus verschiedene sind, das salpetersaure Kalium aber leicht löslich und viel löslicher, als seine Beimengungen ist, so scheiden sich beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser namentlich die Chlorverbindungen aus. Umgekehrt ist nun das salpetersaure Kali in kaltem Wasser schwerer löslich; dampft man die Lauge weiter ab und lässt sie erkalten, so krystallisiert der Kalisalpeter aus. Diese Eigenschaften werden zur Läuterung des Rohproduktes benützt:

In grossen kupfernen Kesseln, die häufig noch mit Vorwärmevorrichtungen versehen sind, wird das rohe Produkt mit Wasser versotten. In die Mitte des Kessels hängt einige Centimeter über dem Kesselboden schwebend eine aus gelochtem Blech hergestellte Schale, der Pfuhleimer genannt, in welcher sich durch die Strömung der siedenden Lauge die Chlorverbindungen (die Chloride) ablagern. Von Zeit zu Zeit zieht man den Pfuhleimer in die Höhe und entleert ihn derart, dass die Mutterlauge wieder in den Kessel zurückfliesst. Zeigt sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche der Lauge und erstarrt ein auf einen Teller oder eine Glasplatte herausgenommener Tropfen, so wird der Pfuhleimer entfernt, das Feuer ausgehen gelassen, bezw. herausgenommen und die Lauge absitzen gelassen. Alsdann hebert man die Lauge in eine kupferne Krystallisationspfanne über und lässt in der Regel über Nacht den Rohsalpeter auskrystallisieren. Dieser kommt dann auf Abtropfhürden zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge. Die bei diesem Läuterungsprozess erhaltenen ausgeschiedenen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Kochsalz und enthalten noch viel Salpeter. Um auch diesen zu gewinnen, bringt man die Massen in dichte Weidenkörbe, hängt sie in siedendes Wasser und bringt allmählich immer mehr von der Masse in den Korb. Ist das Wasser mit Kochsalz gesättigt, so nimmt es dieses nicht mehr auf, kann aber noch Salpeter auflösen. Auf diese Weise wird noch eine Trennung erzielt, die Lauge dann ebenso, wie auch die Mutterlauge, vor der Krystallisation bei der nächsten Operation zugesetzt, während das Kochsalz verkauft wird.

Der gewonnene Salpeter ist nun sogenannter Rohsalpeter, welcher immer noch ca. 15—25 % Verunreinigungen an fremden Salzen, organischen Stoffen u. dergl. enthält. Um ihn zur Pulverfabrikation und Feuerwerkszwecken verwenden zu können, muss er noch besonders raffiniert werden.

Das Raffinieren des Salpeters.

Die Gewinnung eines zur Pulverfabrikation sich eignenden reinen Salpeters war früher mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft als jetzt. Die Pulverfabriken kauften für ihre Zwecke in der Regel den Rohsalpeter an, der auf recht primitive Weise nach altem Verfahren auf seinen Gehalt untersucht und nun durch Krystallisationsverfahren weiter gereinigt worden ist. Da insbesondere in alten Feuerwerksbüchern Prüfungsmethoden für Salpeter angegeben sind, so interessiert es, kurz die üblichen Verfahren anzugeben.

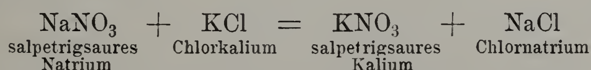
1. Die französische, von Botée und Riffault 1797 angegebene Methode ist, so viel zu erfahren ist, in den Staatspulverfabriken Frankreichs noch heute in Gebrauch. Sie geht von bestimmten Gewichtsmengen des Rohsalpeters aus, die in Arbeit genommen werden, und beruht auf einem quantitativ durchgeführten Reinigungs- bezw. Krystallisationsprozess im kleinen. Die Methode ist natürlich empirisch und mehr als primitiv, führt eine Masse von Fehlerquellen und benötigt ca. 24 Stunden Zeit.

2. Verfahren in Spandau. Es wird zuerst die Identitätsprobe vorgenommen. Auf den Salpetersäuregehalt wird mittels der Stickoxydreaktion und auf Kali mittels Ueberchlorsäure geprüft.

a) Die qualitative Prüfung auf kohlensaure, schwefelsaure Salze und Chloride, auf Kalk, Magnesia, Eisen und Thonerde geschieht nach den Regeln der Analyse.

b) Die quantitative Prüfung geschah nicht nach den Regeln der Analyse, sondern nach einem umständlichen alten empirischen Verfahren, das wohl den Händen von Nichtchemikern anvertraut gewesen ist. Wer sich dafür interessiert, kann das Verfahren in Guttmann, die Industrie der Explosivstoffe 1895, S. 25 u. f., nachlesen. Ebenso verweise ich auf die in Frankreich, Deutschland und England üblichen Reinigungsverfahren. Dieselben beruhen auf einem im grossen durchgeführten Krystallisationsprozess, wobei Siedekessel bis zu 3000 l Inhalt benützt werden. Die zu versiedende Rohsalpeterlösung enthält auf ca. 2500 kg Material zur Abscheidung von Unreinigkeiten einen Zusatz einer Leimlösung (8,3 g Leim in 8 l Wasser gelöst). Der auskrystallisierte und mit konzentrierten Salpeterlösungen ausgewaschene Salpeter wird schliesslich in kupfernen Trockenpfannen scharf getrocknet, bis er zu stäuben anfängt, und kommt nun in Mengen von 50 kg in hölzerne Tonnen (Spandauer Verfahren).

In neuerer Zeit hat man bessere und billigere Bezugsquellen und bessere Verfahren zur Herstellung reinen Salpeters, des sogenannten Konversionssalpeters, welcher durch Zersetzung des in grossen Mengen natürlich vorkommenden salpetersauren Natriums (siehe S. 43) mittels Chlorkaliums nach der Gleichung



gewonnen wird und der heutzutage fast ausschliesslich den Bedarf an Kaliumsalpeter deckt.

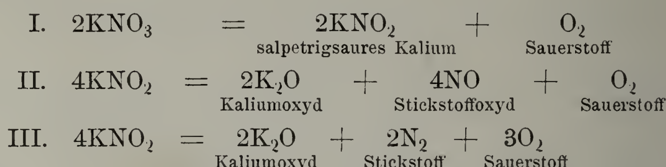
Das salpetersaure Natrium kommt massenhaft natürlich vor, namentlich in Südperu und Bolivia, an der Grenze von Chile. Die hier befindlichen Ablagerungen liegen fast unmittelbar unter der Erdoberfläche, sie sind sehr

wahrscheinlich durch Verwesung vorweltlicher Seetange entstanden und bestehen nahezu aus reinem salpetersaurem Natrium. Um nun dieses billig zu habende Naturprodukt, den sogenannten Chilisalpeter, in Kaliumsalpeter überzuführen, benützt man das in Stassfurt in grossen Mengen bergmännisch gewonnene Chlorkalium. Man vermischt und kocht einfach den Chilisalpeter und das Chlorkalium im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in heiss gesättigten wässerigen Lösungen, wodurch die Umsetzung (Konversion) stattfindet. Die weitere Reinigung wird nun wieder wie beim Rohsalpeter durch Umkrystallisieren erzielt. Der so gewonnene reine Salpeter heisst in der Technik Konversionssalpeter.

Eigenschaften. Das salpetersaure Kalium (Salpeter) besitzt einen kühlenden, schwach bitteren Geschmack, krystallisiert in wasserfreien, grossen rhombischen, farblosen, sechsseitigen Prismen und hat ein spezifisches Gewicht von 2,078.

Löslichkeit. Es löst sich in 0,4 Teilen heissen und in 4,7 Teilen kalten Wassers, ist aber in Alkohol und Aether unlöslich.

Schmelzpunkt. Es schmilzt bei 339°, höher erhitzt, zersetzt es sich in Sauerstoff und salpetrigsaures Kalium, bei starker Glühhitze zerfällt es schliesslich in Kaliumoxyd, Stickstoffoxyd und Sauerstoff, bezw. Stickstoff und Sauerstoff.



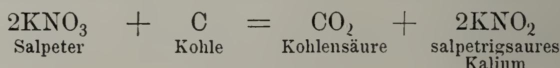
I. $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$ (salpetrigsaures Kalium; Sauerstoff)

II. $4KNO_2 = 2K_2O + 4NO + O_2$ (Kaliumoxyd; Stickstoffoxyd; Sauerstoff)

III. $4KNO_2 = 2K_2O + 2N_2 + 3O_2$ (Kaliumoxyd; Stickstoff; Sauerstoff)

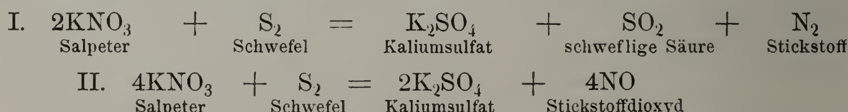
Wegen dieser Eigenschaften besitzt das salpetersaure Kalium ein äusserst kräftiges Oxydationsvermögen. Die Metalloide Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Antimon, Arsen, Phosphor und die meisten Metalle werden beim Verbrennen oder Schmelzen mit Salpeter in die entsprechenden Oxyde, Säureanhydride oder Kaliumsalze übergeführt.

Beispiele: Wirft man ein Stückchen Kohle auf schmelzenden Salpeter[1]), so verbrennt dasselbe mit glänzendem Licht zu Kohlensäure.



$2KNO_3 + C = CO_2 + 2KNO_2$ (Salpeter; Kohle; Kohlensäure; salpetrigsaures Kalium)

Ein Gemisch von Schwefel und Salpeter in einen glühenden Tiegel geschüttet, verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Kaliumsulfat (schwefelsaures Kalium), schwefliger Säure, Stickstoff oder Stickoxyd.



I. $2KNO_3 + S_2 = K_2SO_4 + SO_2 + N_2$ (Salpeter; Schwefel; Kaliumsulfat; schweflige Säure; Stickstoff)

II. $4KNO_3 + S_2 = 2K_2SO_4 + 4NO$ (Salpeter; Schwefel; Kaliumsulfat; Stickstoffdioxyd)

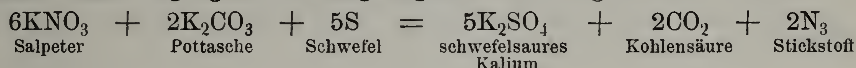
Anwendung. Der Salpeter findet eine sehr vielseitige Anwendung. Hier mag folgendes hervorgehoben werden. Weil beim Lösen des Salpeters in Wasser eine Temperaturerniedrigung stattfindet, dient er zur Herstellung von Kältemischungen, die zu Kühlzwecken Verwendung finden. Eine

---

[1]) Vergl. den Böttgerschen Versuch S. 13.

Mischung von 50 Gewichtsteilen Salpeter, 57 Gewichtsteilen Chlorkalium und 32 Gewichtsteilen Salmiak und Wasser ist z. B. eine solche Kältemischung. Ferner dient er, mit Kochsalz zusammengemischt, zum Konservieren des Fleisches, zur Herstellung von Glüh-, Heiz-, sowie Anzündkörpern, wo er mit Kohle, Sägespänen unter Anwendung von Harzen oder Leim briquettiert wird; in ausgedehntester Weise dient er aber als einer der unentbehrlichsten Bestandteile in der Feuerwerkerei und Schwarzpulverfabrikation. Seine Verwendung zur Herstellung des sogenannten Knallpulvers sei noch erwähnt.

Es besteht dieses Knallpulver aus 3 Teilen Salpeter, 2 Teilen Pottasche und 1 Teil Schwefel. Erwärmt man dasselbe z. B. auf einem Eisenblech, so schmilzt es zuerst, dann zersetzt es sich und explodiert unter starkem Knall. Den Vorgang hierbei mag folgende Gleichung veranschaulichen.



$$\underset{\text{Salpeter}}{6KNO_3} + \underset{\text{Pottasche}}{2K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{5S} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{5K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2CO_2} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N_3}$$

Prüfung auf Verunreinigungen.

Kalk, Thonerde, schwere Metalle. Einige Gramm (2—3) sollen mit ca. 50 ccm destilliertem Wasser eine klare, neutral reagierende Lösung geben. Dieselbe darf weder auf Zusatz von Ammon, oxalsaurem Ammon, noch durch Schwefelammonium verändert werden, ebensowenig darf Schwefelwasserstoff in der mit Salzsäure etwas angesäuerten wässerigen Lösung eine Veränderung hervorrufen.

Magnesia. Eine wässerige Lösung von ca. 100 g Salpeter versetzt man mit Ammon und phosphorsaurem Natrium und lässt mehrere Tage stehen. Es darf sich höchstens am zweiten Tage ein geringer Niederschlag abscheiden.

Chloride (Chlornatrium, Chlorkalium). Die wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (schwache Opalescenz ist in der Pyrotechnik zu gestatten).

Von dem zur Schiesspulverfabrikation verwendeten Salpeter wird verlangt, dass er sehr rein ist. Der höchste Gehalt an Chlornatrium soll in Deutschland 0,01 %, in Frankreich 0,033 % und in England 0,005 % nicht überschreiten. Den deutschen Anforderungen wird daher ein Salpeter entsprechen, von dem einige Gramm, in wenig heissem Wasser gelöst, auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine ganz schwache Opalescenz zeigen.

Chlorate. Man glüht 1 g des Salpeters schwach, löst die geglühte Masse in ca. 20 ccm destillierten Wassers, säuert mit einigen Tropfen Salpetersäure an und fügt Silbernitratlösung hinzu. Es darf hierbei eine Chlorreaktion nicht auftreten.

Perchlorat. Nach Häussermann (Zeitschrift für angew. Chemie 1894 S. 668) übergiesst man 50—100 g mit der vierfachen Menge reiner Schwefelsäure und erwärmt das Gemenge in einer Platinschale auf dem Wasserbad bis zur völligen Verjagung der Salpetersäure und Salzsäure, eine Operation, die man zeitweise durch Zugeben kleiner Wassermengen unterstützt. Schliesslich erhitzt man noch unter Umrühren mit dem Thermometer auf 105—110°, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Füllt man jetzt in eine Retorte über und erhitzt allmählich zum Sieden, so geht bei Vorhandensein von Per-

chlorat ein Destillat über, welches mit Silbernitrat einen starken Niederschlag gibt.

Nach Sjollema[1]) verfährt man folgendermassen: Man löst 100 g des Salpeters in ½—1 l Wasser, nimmt davon einen aliquoten Teil, behandelt ihn mit feuchtem Silberoxyd im Ueberschuss, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockene, glüht, nimmt den Glückrückstand mit heissem Wasser auf, säuert mit Salpetersäure an und fügt Silberlösung zu. Bei Anwesenheit von Perchlorat entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber.

Auf das Vorkommen von Perchlorat im Kalisalpeter hat zuerst Helbig (Chemikerzeitung 1894, S. 485) aufmerksam gemacht, Häussermann fand im Verfolg dieser Angelegenheit in einer Anzahl ihm von den Kgl. Pulverfabriken in Hanau und Spandau überlassenen Salpeterproben unzweifelhaft Perchlorat. Häussermann hat weiterhin gezeigt, dass die Ursache dieser Verunreinigung in dem zur Herstellung des Konversionssalpeters dienenden Chilisalpeter zu suchen ist.

Panaotovič (Chemikerzeitung 1894, S. 1567) fand, dass von 180 Fässern reinen Salpeters 122 Fässer mehr als 0,25 % Perchlorat enthalten haben. Zur Frage, ob ein Gehalt von Kaliumperchlorat (überchlorsaurem Kali) eine Explosion hervorrufen, oder an Explosionen des damit bereiteten Pulvers schuld sein könne, gibt Panaotovič an, dass in der Kgl. serbischen „Pyrotechnik“ mit überchlorsaurem Kali erzeugte Leuchtsterne nach viermonatlicher Lagerung sich von selbst entzündeten, dass in Stargard, wo man den reinsten Salpeter noch zuvor umkrystallisierte, während 30 Jahren keine Explosionen vorkamen, diese aber eintraten, als man die Reinigung unterliess. Es erscheint demselben zweifellos, dass ein grösserer Prozentsatz an Perchlorat im Pulver zu bedenklichen Veränderungen Anlass geben könne. Häussermann ist von der Gefährlichkeit der Beimengung noch nicht überzeugt. Jedenfalls geht für die Pyrotechniker aus diesen Beobachtungen hervor, dass sie nur reinsten Salpeter verwenden sollten.

Natrium. Das Salz soll, am Platindrahte erhitzt, der Flamme eine violette, nicht aber eine gelbliche Färbung erteilen. Eine Probe, mit Alkohol übergossen und angezündet, soll der Alkoholflamme eine gelbe Färbung nicht erteilen.

Eine genaue Prüfung auf Natrium kann auch auf spektralanalytischem Wege vorgenommen werden.

Sulfate. Chlorbariumlösung darf in einer Lösung von 3 g in 60 ccm Wasser auch nach mehrstündigem Stehen in der Wärme eine Veränderung nicht hervorrufen. Für pyrotechnische Zwecke ist eine geringe weissliche Trübung noch zu gestatten.

Quantitative Bestimmung.

Der Salpeter kommt dermassen rein in den Handel, dass man eine quantitative Bestimmung als überflüssig unterlassen kann. Die übliche sogenannte Differenzmethode sei erwähnt, es sei aber auch darauf aufmerksam gemacht, dass diese Methode, wie sie zur Zeit üblich ist, wegen des

[1]) Chemikerzeitung 21, S. 44; auf die Methoden von Erck, Gooch und Kreider, Winteler und Hellich (siehe Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, S. 44) sei verwiesen.

möglichen Perchloratgehaltes im Salpeter zu groben Täuschungen Anlass geben kann.

Differenzmethode. Man analysiert qualitativ, wie oben angegeben, und ermittelt den Gehalt an Feuchtigkeit, Chlor, Schwefelsäure, sowie die Menge der unlöslichen Beimengungen und betrachtet die an 100 Teilen fehlende Zahl als Kaliumnitrat.

Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man 10 g Salpeter im Luftbad bei 130° C. bis zu einem konstanten Gewicht trocknet und wiegt. Der Gewichtsverlust, mit 10 multipliziert, gibt direkt den Prozentgehalt an.

Die unlöslichen Stoffe bestimmt man, indem man den bei der Feuchtigkeitsbestimmung erhaltenen Rückstand in 150 ccm destillierten Wassers löst, durch ein gewogenes Filter oder einen gewogenen Gooch'schen Tiegel filtriert, auswäscht und das Filtrat auf 200 ccm auffüllt. Filter bezw. Tiegel werden bei 100° getrocknet und dann gewogen. Filtrat wird weiter verwendet wie folgt:

Zur Bestimmung des Chlors titriert man 80 ccm des Filtrats (= 4 g ursprüngliche Substanz) unter Benützung von Kaliumchromat als Indikator mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und multipliziert die verbrauchten Kubikcentimter mit dem Faktor 0,005846, um das Chlornatrium zu berechnen. Das Resultat dieser Berechnung ist dann noch mit 25 zu multiplizieren, um die Prozente zu erhalten.

Zur Bestimmung des Sulfats (schwefelsaure Salze) werden 80 ccm des Filtrats mit Chlorbariumlösung gefällt, der Niederschlag in bekannter Weise weiter behandelt. Man berechnet sodann das erhaltene Gewicht Bariumsulfats auf Calciumsulfat. Berechnung: Man multipliziert die gefundene Menge an schwefelsaurem Baryt mit dem Faktor für Calciumsulfat (wasserfrei) = 0,584 und erfährt so die Menge Calciumsulfat in der angewandten Salpetermenge (4 g). Um die Prozente zu erhalten, ist das Resultat noch mit 25 zu multiplizieren.

Perchlorat. Man bestimmt das Chlor in einer gewogenen Probe wie oben angegeben, eine andere gewogene Probe wird bis zur Dunkelrotgluthitze geglüht, um hierdurch das Perchlorat in Chlorid überzuführen, dann wird mit Wasser aufgenommen und in der Lösung wie oben das Chlor bestimmt. Man zieht nun von der letzteren Chlormenge die erstere ab und rechnet den Rest auf Perchlorat um indem man die gefundene Zahl mit 2,831 multipliziert, wenn man auf $HClO_4$, mit 3,900 dagegen wenn man auf $KClO_4$ und mit 3,451 wenn man auf $NaClO_4$ rechnen will.

Einen genauen Aufschluss über den Gehalt des Salpeters an Kaliumnitrat erhält man:

1. durch Ermittelung des Wassergehalts (wie oben angegeben),
2. durch Bestimmung des Nitratgehaltes mittels der Schlösing-Grandauschen Methode oder im Lungeschen Nitrometer[1]); letztere Methode ist in einem besonderen Kapitel angegeben.
3. durch eine Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.

---

[1]) Von den zahlreichen anderen Methoden sei die Methode von Ultsch, Chem. Centralbl. 1890, Bd. 2, als vorzüglich empfohlen (Reduktion des Nitrates in schwefelsaurer Lösung mit reduziertem Eisen zu Ammoniak und Ueberdestillieren des Ammoniaks aus der alkalisch gemachten Lösung in vorgelegte $^1/_4$-Normalschwefelsäure).

Die angegebenen analytischen Methoden werden in der Regel genügen; handelt es sich um die vollständige Analyse des Rohsalpeters oder von sogenanntem technisch reinem Salpeter, so ist eine genaue qualitative Analyse vorzunehmen und die Untersuchung nach Fresenius, quantitative Analyse Bd. II § 226, jedoch mit Berücksichtigung des möglichen Gehaltes an überchlorsaurem Kali durchzuführen.

Erwähnt sei noch, dass auch die mikroskopische Prüfung des Salpeters rasch Aufschluss über seinen Reinheitsgrad gibt. Nachfolgende Abbildung der mikroskopischen Beschaffenheit des Salpeters und seiner hauptsächlichsten Verunreinigungen zeigt, in welcher Weise dies möglich ist, und es sei bemerkt, dass diese Prüfung von jedermann, der einiges Geschick hat, eingeübt werden kann.

Fig. 6—9.



a Kalisalpeter. b Natronsalpeter. c Chlorkalium. d Chlornatrium.

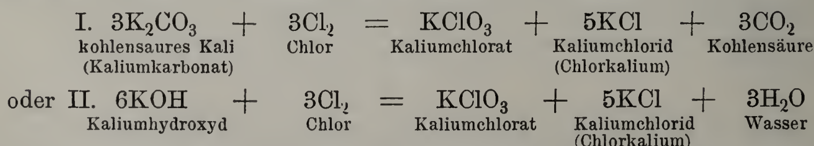
Chlorsaures Kalium.

Kalium chloricum. Chlorsaures Kali. Kaliumchlorat.

Formel = $KClO_3$. Molekulargewicht = 122,5.

Darstellung. Die Fabrikation des chlorsauren Kalis bildet einen wesentlichen Zweig der chemischen Technik. Man kann es darstellen:

Durch Einleiten von Chlor in eine heisse konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat (Pottasche) oder von Kaliumhydroxyd (Aetzkali). Den chemischen Vorgang veranschaulicht nachstehende Formel:



I. $3K_2CO_3 + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3CO_2$

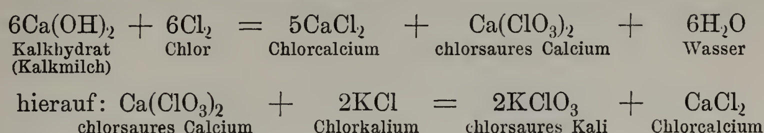
kohlensaures Kali (Kaliumkarbonat) — Chlor — Kaliumchlorat — Kaliumchlorid (Chlorkalium) — Kohlensäure

oder II. $6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

Kaliumhydroxyd — Chlor — Kaliumchlorat — Kaliumchlorid (Chlorkalium) — Wasser

Im grossen stellt man zuerst durch Einwirkung von Chlor auf erhitzte

Kalkmilch (Kalkhydratlösung) chlorsaures Calcium her und setzt dieses dann mit Chlorkalium in chlorsaures Kalium und Chlorcalcium um:



$$\underset{\text{Kalkhydrat (Kalkmilch)}}{6Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl_2} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{5CaCl_2} + \underset{\text{chlorsaures Calcium}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

hierauf: $$\underset{\text{chlorsaures Calcium}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} = \underset{\text{chlorsaures Kali}}{2KClO_3} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2}$$

Man nennt diese Fabrikationsart das Kalkverfahren. Wendet man anstatt Kalk, wie oben angegeben, Kalihydrat an, so ist aus der Formel ersichtlich, dass eigentlich nur $^1/_6$ des verwendeten Kalis in das chlorsaure Kali übergeführt wird, während aus den übrigen $^5/_6$ Chlorkalium gebildet wird. Man nimmt aus diesem Grunde daher den billigeren Kalk zur ersten Operation. Hat man dann das chlorsaure Calcium, so ist man im stande, die Gesamtmenge des in den Betrieb eingeführten Kaliums (als Chlorkalium) in das wertvolle chlorsaure Kali überzuführen (zweite Operation). Die dritte vorzunehmende Operation ist die Raffinierung des rohen Salzes. Das zu verwendende Chlor gewinnt man in der Technik auf verschiedene Weise; ein näheres Eingehen auf die Chlorverfahren überschreitet den gegebenen Rahmen, der Vollständigkeit halber sei jedoch das Verfahren, wobei das Chlor direkt aus Salzsäure mit Hilfe von Braunstein dargestellt wird, in Kürze beschrieben.

Das Chlor wird in thönernen Chlorentwickelungsgefässen, welche mit Salzsäure und Braunstein beschickt sind, unter Einwirkung von Wärme (Wasserbad, Chlorcalciumbad) entwickelt und durch bleierne Ableitungsröhren, die in ein gemeinschaftliches Rohr einmünden, zunächst durch dieses in ein Bleigefäss geleitet, welches mit Wasserkühlvorrichtung versehen ist. Hier wird es durch die Kühlung vom Wasser und sonst mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen befreit. Von da gelangt es in die Absorptionsgefässe (in der Regel vier), welche oben ein Ableitungsrohr für das nicht absorbierte Gas und unten ein solches zum Ablassen des flüssigen Inhaltes tragen, mit Blei ausgefüttert und mit einem Rührwerk versehen sind. Diese Absorptionsgefässe enthalten die Kalkmilch, welche auf eine Temperatur von 60—70° C. gebracht wird. Ist der Betrieb im Gang, so steigt die Temperatur von selbst nahezu auf die Siedetemperatur. Angewärmt wird aber in der Regel mittels Wasserdampfes.

Es liegt nun in der Natur der Sache, dass das Chlor zuerst in das erste Absorptionsgefäss geleitet wird, wo es mit Hilfe der Rührwerke innig mit der Kalkmilch gemengt wird. Dann gelangt es in das zweite und so der Reihe nach bis in das vierte, welches entweder noch an eine besondere Absorptionsvorrichtung zur vollständigeren Ausnützung des Chlors angeschlossen oder direkt mit dem Schornstein verbunden ist.

Ist das Absorptionsgefäss Nr. 1 gesättigt, so geht das Chlor durch Umschaltung der Zuleitungsröhren direkt in das Gefäss Nr. 2. 1 wird entleert, neu mit Kalkmilch gefüllt, worauf sich dann die Sättigungsreihenfolge 2, 3, 4, 1 ergibt, und so geht es immer abwechselnd fort. Es tritt also während des Betriebes das Chlorgas immer zuerst in eine nahezu gesättigte Absorptionsflüssigkeit und trifft immer erst im letzten Gefässe mit frischer Kalkmilch zusammen. Die vollendete Sättigung der Kalkmilch mit Chlor gibt sich an einer Rotfärbung zu erkennen, die auf die Bildung von übermangansaurem Salz aus den in den Kalksteinen enthaltenen Spuren von Mangan zurückzuführen ist. Die gesättigte Lauge wird nun in ein geeignetes

Messgefäss abgezogen, durch Absetzenlassen vom Schlamm befreit, einmal nachgewaschen. Das spezifische Gewicht beträgt dann noch ca. 1,15. Die Zusammensetzung pro Liter ist etwa folgende:

chlorsaures Calcium	49,0 g
unterchlorsaures Calcium . .	1,5 „
Chlorcalcium	146,5 „
Wasser	953 „
	1150 g

Durch Betriebsanalyse wird der Gehalt an chlorsaurem Calcium festgestellt und hiernach die Menge des zur Umsetzung nötigen Chlorkaliums berechnet. In grossen Pfannen oder Kesseln bis zu 12000 l Inhalt wird dann die Rohlauge erwärmt, das Chlorkalium zugegeben und das Ganze bis auf ein spezifisches Gewicht von 1,31—1,34 im Sommer, und von 1,29—1,32 im Winter (bei mässiger Abkühlung gemessen) eingedampft. Alsdann kommt die Flüssigkeit bis zur beendigten Krystallisation in Krystallisierbehälter behufs Krystallisierenlassens, wozu 7—10 Tage erforderlich sind. Die Krystallisation ist nicht vollkommen, sie wird schliesslich von der konzentrierten Mutterlauge durch das viele Chlorcalcium verhindert, und es gehen bis jetzt noch bis zu 25 % des Salzes hierdurch verloren. Vorschläge, dies zu verhindern, sind schon in grösserer Zahl gemacht worden.

Die Rohkrystalle werden nun durch Centrifugieren von den Mutterlaugen befreit und mit Wasser nachgewaschen. Ihre durchschnittliche Zusammensetzung ist:

chlorsaures Kalium . . .	82,81 %
Chlorcalcium	4,59 „
Wasser	10,40 „
Sonstiges	2,30 „

Die Raffinierung erfolgt durch Umkrystallisieren in Wasser und kräftiges Auswaschen der Reinkrystalle bis zur Entfernung des Restes von Chlorcalcium. Die auf trockenen Brettern getrockneten Krystalle werden mittels eines Siebes von 5 mm Maschenweite sortiert. Das Zurückbleibende ist die Handelsware, der Siebdurchfall wird aber auf gewöhnlichen Steinmühlen zu Pulver gemahlen. Es sind deren immer mehrere vorhanden, da sie wegen des Warmlaufens nicht mehr als 2—3 Stunden ununterbrochen benützt werden können, da sonst an den mit Oel geschmierten und mit staubförmigem chlorsaurem Kali bedeckten Teilen explosionsartige Entzündungen vorkommen können. Auf das Musprattsche sogenannte Magnesiaverfahren zur Herstellung des chlorsauren Kaliums im grossen sei verwiesen.

Eigenschaften. Das chlorsaure Kalium krystallisiert aus heissen, wässerigen Lösungen in glänzenden monoklinen farblosen Blättchen oder Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern, sein Geschmack ist kühlend, dem des Salpeters ähnlich.

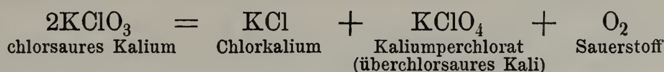
Löslichkeit. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

100 Teile Wasser lösen bei	15° C.	6 Teile
„ „ „ „ „	50° C.	19 „
„ „ „ „ „	100° C.	60 „

Es ist ferner löslich in 120 Teilen 77%igen Alkohols (Gewichtsprozente).

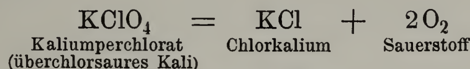
Schmelzpunkt. Es schmilzt bei 359°.

Bei weiterem Erhitzen entweicht ein Teil seines Sauerstoffs und es zerfällt zunächst in Chlorkalium und überchlorsaures Kali, den hierbei sich abspielenden chemischen Prozess zeigt nachstehende Gleichung:



$$\underset{\text{chlorsaures Kalium}}{2KClO_3} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\substack{\text{Kaliumperchlorat}\\ \text{(überchlorsaures Kali)}}}{KClO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Erhitzt man noch weiter, so wird auch das entstandene überchlorsaure Kali unter vollständiger Abgabe seines Sauerstoffs in Chlorkalium verwandelt, nach der Gleichung:



$$\underset{\substack{\text{Kaliumperchlorat}\\ \text{(überchlorsaures Kali)}}}{KClO_4} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{2\,O_2}$$

Diese Sauerstoffabgabe und Zersetzung des chlorsauren Kalis findet aber auch bei Temperaturen unter dessen Schmelzpunkt statt, wenn man ihm Braunstein, Eisenoxyd, Platinschwarz, Kupferoxyd oder Bleisuperoxyd beimischt. Bei dieser Zersetzung des chlorsauren Kaliums werden die beigemischten Körper nicht verändert, auch wird hierbei das Zwischenprodukt Kaliumperchlorat nicht gebildet. Die Zersetzung verläuft ruhig und ohne Gefahr, wenn die Substanzen fein gepulvert und in richtigem Verhältnis mit einander gemischt sind; z. B. nimmt man von Braunstein 1 Teil auf 8 Teile chlorsauren Kalis. Eine Explosion kann aber z. B. erfolgen, wenn das chlorsaure Kalium in grösseren Krystallen mit Braunstein gemischt wird.

Sämtliche brennbaren Körper verbrennen, mit chlorsaurem Kali gemischt, *beim Entzünden*. Auch Mischungen mit organischen Körpern verbrennen rasch und *ohne Explosion*. Erwärmt man aber solche Mischungen vorsichtig, so tritt bei bestimmten Temperaturen eine grössere oder geringere Verpuffung ein. So z. B. verpuffen nach den Versuchen von Stohmann[1]) Mischungen von 8 Teilen chlorsauren Kaliums und 1 Teil Braunstein mit

1—2 g	Rohrzucker	bei	170°
0,75 „	Stearin	„	218°
5 „	Schwefel	„	142°

Bei allen diesen Versuchen ist die damit verbundene Gefahr nicht gross, anders verhält sich die Sache aber mit einer Anzahl solcher Körper, wenn sie mit chlorsaurem Kalium zusammengerieben werden, oder bei einem auf das Gemenge ausgeübten Stoss und Schlag. *Schwefel* explodiert, mit chlorsaurem Kalium zusammengerieben, unter grossem Knall. Gewaltig sind aber diejenigen Explosionen, welche bei Zusammenreiben desselben mit *Phosphor* entstehen. Auch Mischungen von Schwefelantimon, Kohle und ähnlichen Körpern können, ohne grösste Explosionsgefahr, mit dem Salz nicht zusammengerieben werden. Für die Ursache dieser Wirkung hat man keine rechte Erklärung. Viele organischen Körper mit chlorsaurem Kalium können ohne Gefahr zusammengerieben werden, wenn sie nicht gleichzeitig erwärmt werden oder wenn nicht durch das Reiben selbst eine Erwärmung eintritt, die genügt, um die betreffenden Mischungen zur Explosion zu bringen. Da man diese Stoffe nicht alle kennt, so wird derjenige, der Mischungen von Kaliumchlorat mit solchen anderen Körpern vorzunehmen hat, stets die

[1]) Journal für prakt. Chemie (2) 19, 115.

Vorsicht beobachten, alle zu der Mischung zu verwendenden Ingredienzien für sich abzuwägen, zu pulvern und zu zerreiben [1]) und sie dann unter Beobachtung der allergrössten Vorsicht in kleinen Mengen unter Verwendung von Holzspateln oder mit den Händen zu mischen. Siehe im Kapitel betr. die Vorsichtsmassregeln.

Prüfung auf Verunreinigungen:

Die wässerige Lösung soll vollkommen klar und von neutraler Reaktion sein.

Alkalische Erden und Chloride. Im Verhältnis von 1:20 in destilliertem Wasser gelöst, darf auf Zusatz von einer Lösung oxalsauren Ammons und von Silbernitrat eine Veränderung nicht erfolgen.

Metalle, insbesondere Blei. Die wässerige Lösung soll sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht färben.

Nitrat. 1 g chlorsaures Kali, 5 ccm Natronlauge, 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenfeile im Reagensglas zusammen erwärmt, dürfen einen Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln, und auch darf sich ein in die Mündung des Reagensglases gehaltener angefeuchteter Streifen Curcumapapiers nicht bräunen.

Sulfat. Die Lösung des chlorsauren Kalis darf sich auf Zusatz einer Chlorbaryumlösung selbst bei längerem Stehen der Mischung nicht trüben.

Quantitative Bestimmung. Das chlorsaure Kali wird mit überschüssiger Salzsäure destilliert, und das entstehende Chlorgas in eine Jodkaliumlösung geleitet. In dieser Lösung wird durch das Chlor eine ihm äquivalente Menge Jod freigemacht, welches nun seinerseits durch Titrieren mittels $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung bestimmt wird. Aus der gefundenen Jodmenge ergibt sich das in der zum Versuch genommenen chlorsauren Kalimenge enthaltene Chlor und hieraus der Prozentgehalt an reinem Salz. Da die qualitative Prüfung auf die Reinheit des chlorsauren Kalis genügt, so konnte von der genauen Beschreibung der quantitativen Bestimmung abgesehen werden, und Interessenten werden auf die einschlägige Fachlitteratur verwiesen.

Handelssorten. Man verwende nur das chemisch reine chlorsaure Kali.

Anwendung. In der Medizin als Desinfektionsmittel, ferner dient das Salz in der Zeugdruckfabrikation und in den chemischen Laboratorien als ein kräftiges Oxydationsmittel und zur Herstellung von Sauerstoff. Zur Fabrikation phosphorfreier Zündhölzchen und in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Farbenfeuersätzen. Ueber die Versuche, es zur Schiesspulverfabrikation zu benützen, siehe unter Schiesspulver. Zu Zündhütchen und in Mischungen mit pikrinsaurem Blei zu den Zündspiegeln der Zündnadelgewehre.

Ueberchlorsaures Kalium.

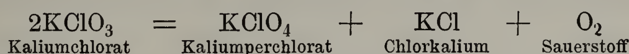
Kalium perchloricum. Kaliumperchlorat. Ueberchlorsaures Kali.

Formel = $KClO_4$. Molekulargewicht = 138,5.

Darstellung. Das Kaliumperchlorat gewinnt man durch Erhitzen von chlorsaurem Kali, wobei noch Chlorkalium entsteht. Durch Behandeln

[1]) Es empfiehlt sich der Sicherheit halber, das chlorsaure Kali nur unter Anfeuchtung mit Weingeist zu zerreiben.

des Reaktionsgemenges mit heissem Wasser wird das leichtlösliche Chlorkalium entfernt, während das überchlorsaure Kalium auskrystallisiert.



$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{2KClO_3} = \underset{\text{Kaliumperchlorat}}{KClO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Beim Erhitzen des chlorsauren Kaliums hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dass man das Erhitzen nur so lange fortsetzt, bis die anfangs dünnflüssige, leichtschmelzende Masse zähflüssig wird. Würde man mit dem Erhitzen noch weiter fortfahren, so bildet sich Chlorkalium. Vergl. S. 39.

Eigenschaften. Das Salz krystallisiert in wasserfreien rhombischen, luftbeständigen Krystallen von 2,54 spezifischem Gewicht; sein Geschmack ist schwach kühlend.

Löslichkeit. In Wasser schwer löslich, in Alkohol fast ganz unlöslich.

1 Teil Kaliumperchlorat bedarf zur Lösung:

bei	0°	=	142,9	Teile Wasser
„	10°	=	88	„ „
„	15°	=	15,5	„ „
„	100°	=	5,0	„ „

Salzsäure wirkt auf das Kaliumperchlorat nicht ein, während das Kaliumchlorat mit Salzsäure Chlor entwickelt. Mit Schwefelsäure destilliert, entweicht bei etwa 140° die Ueberchlorsäure als Hydrat.

Qualitative Prüfung. Wie diejenige des chlorsauren Kalis. Auf Chlorat: Behandelt man Kaliumperchlorat mit Salzsäure, so darf sich kein Geruch nach Chlor bemerkbar machen.

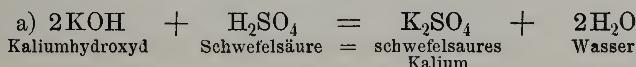
Anwendung in der Feuerwerkerei. In seinen oxydierenden Wirkungen steht das überchlorsaure Kalium dem chlorsauren Kalium nach und ist zwar nicht ungefährlich in Mischungen mit brennbaren Substanzen oder Körpern wie Schwefel, Schwefelantimon etc., aber weit weniger gefährlich zu handhaben als das chlorsaure Kali. Aus diesem Grund wurde es als Ersatz des chlorsauren Kalis in den Feuerwerkssätzen empfohlen, und es wird auch da und dort so verwendet. Seiner allgemeinen Verwendung zu diesem Zweck steht aber der höhere Preis des Präparates entgegen.

Schwefelsaures Kalium.

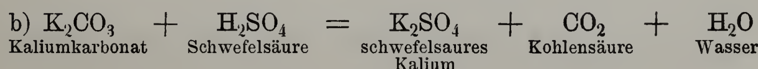
Neutrales schwefelsaures Kali. Kaliumsulfat. Kalium sulfuricum.
Formel = K_2SO_4. Molekulargewicht = 173,88.

Darstellung. Das schwefelsaure Kali entsteht

1. Beim Neutralisieren von Kaliumhydroxyd (Aetzkali) oder Kaliumkarbonat (kohlensaures Kali) mit Schwefelsäure nach folgenden Gleichungen:

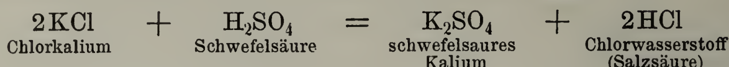


$$\text{a) } \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$



$$\text{b) } \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

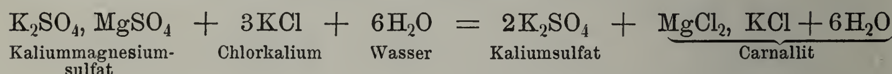
2. Bei der technischen Gewinnung von *Kaliumkarbonat* erhält man es durch Erhitzen von Chlorkalium mit Schwefelsäure in Flammenöfen als Zwischenprodukt nach dem Leblancschen Sodaprozess.



$$\underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff (Salzsäure)}}{2HCl}$$

Nach 1. a) und b) stellt man das schwefelsaure Kalium nicht mehr her, weil es als ein ausserordentlich billiges Nebenprodukt bei zahlreichen chemischen Prozessen der Grossindustrie abfällt.

In der Natur kommt das schwefelsaure Kalium als Kainit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$) in Stassfurt und anderen salzreichen Gegenden vor. Auch aus Kainit lässt sich das Kaliumsulfat darstellen, indem man das Mineral an der Luft liegen lässt, wobei das äusserst hygroskopische Magnesiumchlorid als Lauge allmählich abfliesst. Der Rückstand wird durch Umkrystallisierung in Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat getrennt. Die Trennung beruht auf der Schwererlöslichkeit des Kaliumsulfats in Wasser. Das Magnesiumkaliumsulfat (Schönit) wird aber in den Kaliwerken nach verschiedenen, aber nahezu auf dasselbe herauskommenden Operationen durch Chlorkalium zersetzt. Hierbei ist der Zusatz von letzterem in einem Mengenverhältnis zu wählen, dass er zur Bildung des leicht löslichen Carnallits, eines Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlorkalium hinreicht. Das schwerer lösliche Kaliumsulfat fällt dann aus. Der chemische Vorgang des Prozesses ist aus nachstehender Gleichung ersichtlich:



$$\underset{\text{Kaliummagnesiumsulfat}}{K_2SO_4, MgSO_4} + \underset{\text{Chlorkalium}}{3KCl} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{2K_2SO_4} + \underbrace{MgCl_2, KCl + 6H_2O}_{\text{Carnallit}}$$

Vorstehendes Verfahren ist nur ein Beispiel. Die Kaliindustrie ist ausserordentlich bedeutend, eine grosse Anzahl von Gewinnungsverfahren sind schon vorgeschlagen worden und eine ganze Anzahl ist in Benützung.

Eigenschaften. Es krystallisiert in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen, besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack und ist luftbeständig, d. h. es zieht Feuchtigkeit aus der Luft *nicht* an.

Löslichkeit. In Wasser schwer, in Weingeist *unlöslich*. 100 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen nur 10 Teile des Salzes.

Schmelzpunkt. Schmilzt in der Rotglühhitze, ohne sich zu zersetzen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Chlorid, Metalle etc. Im Verhältnis von 1 : 20 soll sich das Salz im Wasser klar lösen. Die Lösung soll neutral reagieren und soll weder auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Kaliumkarbonat, noch duch Silbernitrat verändert werden.

Auf *Natrium* prüft man durch Erhitzen einer Probe am Platindraht: Kaliumsulfat darf die Flamme *nicht gelb* färben.

Das technisch reine Salz soll nur Spuren von Chlorkalium[1]), aber keine freie Säure enthalten. Zur Beurteilung der Reinheit des gewöhnlichen Kaliumsulfats macht sich oft die Ausführung der ganzen Analyse notwendig, wobei bestimmt wird:

---

[1]) Man prüft eine Lösung des Salzes mit Silbernitrat: es darf nur eine schwache Trübung entstehen.

1. Der Gehalt an Gesamtkali,
2. Gesamtschwefelsäure,
3. freie Säure und Chlor,
4. Feuchtigkeit und Rückstand.

Anwendung. Da das Salz als Düngemittel ausgedehnte Verwendung findet, und nach seinem Kaligehalt bezahlt wird, so ist seine chemische Untersuchung für den Handel von grosser Wichtigkeit. Den Pyrotechniker interessiert sie nicht in dem Masse, wenn er auf die äusseren Merkmale achtet, das Kaliumsulfat in Krystallen einkauft, und es selbst pulvert. Im übrigen findet es in der Feuerwerkerei nur eine *beschränkte* Anwendung zur Erzielung von blau brennenden Feuerwerksätzen. Diese Sätze sind von mässiger Farbe, das Präparat wurde nur der Vollständigkeit halber aufgenommen.

2. Natriumverbindungen.

Natronsalpeter.

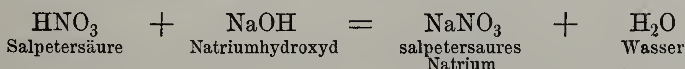
Natrium nitricum, salpetersaures Natrium, Natriumnitrat (Südseesalpeter) Peru oder Chilisalpeter.

Formel = $NaNO_3$. Molekulargewicht = 85.

Geschichtliches. Hierüber ist nichts besonderes zu sagen, geschichtliches Interesse bietet der Natronsalpeter höchstens deshalb, weil er es ist, der den Anstoss gab, die beiden Basen Natron und Kali unterscheiden zu lernen. Professor Bohm in Leipzig gewann das Präparat im Jahr 1683 durch Behandeln von Kochsalz mit Salpetersäure (Destillation). Er fand die Krystallform von der des Kalisalpeters abweichend und nannte ihn kubischen Salpeter. Stahl dagegen wies experimentell die Verschiedenheit der Basen im Kali- und Natronsalpeter nach.

Vorkommen. Siehe S. 31 unter Konversionssalpeter. Ausser diesen an jener Stelle gemachten Angaben ist noch zu bemerken, dass sich, wenn auch in geringen Mengen, das salpetersaure Natrium in den porösen, oberen Erdschichten findet, wo es sich fortwährend bildet. Dieses Vorkommen hat jedoch nur für das Wachstum der Pflanzen Bedeutung, nicht aber für die Gewinnung. In den an der Westküste Amerikas sich findenden Ablagerungen (Salpetererde, Caliche), die eine Decke von ca. 25 cm bis $1\frac{1}{2}$ m haben und die sich über eine Strecke von mehr als 240 km ausdehnen, ist er in Mengen von ca. 15—65 % vorhanden, seine Verunreinigungen sind: Chlor-, Jod-, Bor-, Chrom-, Magnesia-, vor allem auch *Kaliumsalze* und andere Verbindungen (siehe S. 33, 44 u. 45).

Darstellung, bezw. Gewinnung. Technisch *nicht* wichtig ist die Herstellung des salpetersauren Natriums durch Neutralisieren von Natriumhydroxyd mit Salpetersäure, ein chemischer Prozess, der durch folgende Formel veranschaulicht wird:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{salpetersaures Natrium}}{NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Ganz allgemein gewinnt man das reine Handelsprodukt lediglich durch Umkrystallisieren des natürlichen, aus Amerika bezogenen rohen Produktes. Mittels Brechmaschinen wird die Salpetererde zerkleinert, in grossen Kesseln

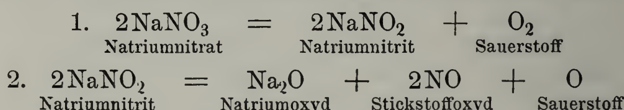
in heissem Wasser gelöst und so eine gesättigte Lösung hergestellt. Diese Lösung wird in Klärbottiche übergeführt, wo sie absetzen kann. Alsdann wird die klare Lösung in Krystallisierpfannen abgehebert, in denen man sie behufs Auskrystallisierung abdampfen lässt. Die Mutterlauge wird von den Krystallen entfernt und letztere durch öfteres Umschaufeln an der Luft getrocknet, wobei sich die Krystalle auf geneigten Plattformen befinden; der so erhaltene Natronsalpeter enthält noch ca. 1—1½ % an Verunreinigungen.

Eigenschaften. Das salpetersaure Natrium krystallisiert in annähernd würfelförmigen Rhomboëdern. Sein Geschmack ist kühlend und salzig; es zieht Feuchtigkeit an. Es verpufft mit glühender Kohle wie Salpeter und erteilt der Flamme eine gelbe Farbe.

Löslichkeit. Beim Auflösen wirkt es Kälte erzeugend. 100 Teile Wasser lösen bei:

0°	— 79,75 Teile	60°	— 119,94 Teile
10°	— 84,30 „	70°	— 129,63 „
20°	— 89,55 „	80°	— 140,72 „
30°	— 95,37 „	90°	— 153,63 „
40°	— 102,31 „	100°	— 168,20 „
50°	— 111,13 „		

Schmelzpunkt. Das salpetersaure Natrium schmilzt bei 310°, verwandelt sich aber beim Glühen zunächst in salpetrigsaures Natrium (Natrium nitrit) unter Entwickelung von Sauerstoff, schliesslich zerfällt letzteres seinerseits bei weiterem Erhitzen in Natriumoxyd, Stickstoffoxyd und Sauerstoff:



$$1.\quad \underset{\text{Natriumnitrat}}{2NaNO_3} = \underset{\text{Natriumnitrit}}{2NaNO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

$$2.\quad \underset{\text{Natriumnitrit}}{2NaNO_2} = \underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Der Natronsalpeter wirkt somit wie der Kalisalpeter, nur ist seine Oxydationsfähigkeit etwas geringer. Er kann in vielen Fällen als Ersatz des Kalisalpeters dienen.

Anwendung. Der Natronsalpeter bildet hauptsächlich das Ausgangsmaterial für die Herstellung des Kalisalpeters (siehe Konversionssalpeter S. 31 u. 32), ausserdem dient er zur Herstellung der Salpetersäure und auch der Schwefelsäure, ferner wird er als Ersatz des Kalisalpeters beim Einpöckeln des Fleisches benützt, und findet ausgedehnte Verwendung als Düngmittel.

Als Ersatz für den Kalisalpeter in der Schiesspulverfabrikation und für andere ähnliche Feuerwerksätze ist er wegen seiner Eigenschaft, die Feuchtigkeit der Luft anzuziehen, im allgemeinen nicht zu gebrauchen. Er findet aber dennoch eine beschränkte Anwendung in der Kunstfeuerwerkerei, namentlich für Buntfeuer, da er den damit hergestellten Sätzen eine schön orangegelbe Flamme erteilt. Wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft ist es aber stets geboten, dieses Salz vor dem Gebrauch nach erfolgter feiner Pulverisierung sehr gut auszutrocknen und es in trockene, womöglich erwärmte, also vom Trocknen noch warme Gläser zu verfüllen und diese gut zu verschliessen.

Zur Herstellung von Glühkohlen kann der Natronsalpeter ebenso wie der Kalisalpeter dienen.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die Salpetererde, bezw. der rohe Chilisalpeter wird nach seinem Gehalt an reinem Natriumnitrat gehandelt. Die Muster werden an Ort und Stelle gezogen, in Europa analysiert und

hiernach die Schiffsladung gekauft. Den für die fremden Salze (Verunreinigungen) gefundenen Gesamtprozentgehalt nennt man Refraktion. Heisst es also, der Natronsalpeter hat eine Refraktion von z. B. 3%, so enthält er 97% reines salpetersaures Natrium.

Man prüft qualitativ wie den Kalisalpeter (S. 33) und ausserdem noch auf Kali. Hält das Präparat diese Prüfung aus, so wird man in den meisten Fällen von einer quantitativen Analyse absehen können.

Quantitative Bestimmung. I. Die Differenzmethode. Dieselbe erfolgt genau, wie bei dem Kalisalpeter S. 35 angegeben ist, nur ist, wenn es sich um Genauigkeit handelt, auch noch eine Kalibestimmung auszuführen. Die an 100 Teilen fehlende Zahl ist dann als reines Natriumnitrat aufzufassen. Eine solche Differenzanalyse[1]) eines Natronsalpeters berechnet sich wie folgt:

15,83 % Stickstoff	Wasser	2,33 %
	Unlösliches	0,06 „
entsprechen		
96,10 „ salpetersauren Natriums .	Chlornatrium	1,26 „
	schwefelsaures Natrium .	0,25 „
		3,90 %

II. Die nitrometrische Methode (siehe Lunges Nitrometer) und

III. die Schlösing-Grandeausche Methode sind ebenfalls verwendbar und mehr zu empfehlen, als die Differenzmethode. Eine Feuchtigkeitsbestimmung muss aber der Stickstoffbestimmung vorhergehen.

Qualitativ prüft man auf Kalisalze wie folgt: die durch das Salz gelb gefärbte Weingeistflamme oder die Flamme eines Bunsenbrenners, darf, durch ein blaues Glas betrachtet, nicht rot gefärbt erscheinen.

Ein speziell für die Zwecke des Kalinachweises im Natronsalpeter hergestelltes Reagens ist folgendermassen zusammengesetzt[2]): 10 g krystallisierter essigsaurer Kobalt werden in 25 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung eine mit Essigsäure zuvor etwas angesäuerte Lösung von 20 g reinen salpetrigsauren Natriums in 40—50 ccm Wasser zugefügt. Wenn sich die Mischung infolge Verunreinigung der Reagentien durch Ammoniak oder Kaligehalt etwas trübt, so lässt man sie in gelinder Wärme mehrere Stunden stehen und filtriert sie dann. Hiernach ist das Reagens gebrauchsfähig.

Zur Untersuchung auf Kali löst man 10 g des Natronsalpeters in 10 ccm Wasser unter Erwärmen und fügt zu 1 ccm der filtrierten Lösung 1—2 Tropfen des Reagenses; ist Kali zugegen, so erhält man den charakteristischen, gelben, krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali sofort, bei sehr geringem Kaligehalt nach einiger Zeit. Man kann so (bei Abwesenheit freier Säuren) noch bis zu $^1/_{10}$ % Kali im Natronsalpeter mit Sicherheit nachweisen.

Will man Kali- und Natronsalpeter rasch unterscheiden, so wirft man eine kleine Probe auf eine glühende Kohle: Kalisalpeter verpufft mit violetter Flamme, Natronsalpeter mit rein gelber Flamme.

Handelssorten. Chemisch reines salpetersaures Natrium. Der als Dungmittel gehandelte Natronsalpeter ist ungefähr 95%ig, der technisch reine Natronsalpeter bis zu 99%ig, der rohe Salpeter (Caliche) in Blöcken ca. 36—60%ig.

---

[1]) Alberti u. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 102.
[2]) Gilbert, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 122.

Vom Natronsalpeter, welcher zur Salpetersäurefabrikation dienen soll, verlangt man einen Prozentgehalt von 96 %. Einen Chlornatriumgehalt von bis zu 0,7 % lässt man noch passieren. Der Wassergehalt soll mehr als 3 % nicht wesentlich übersteigen.

Dieselben Anforderungen gelten auch im allgemeinen für die Verwendung des Natronsalpeters in der Feuerwerkerei. Einzelne Pulvermischungen, in denen der Kalisalpeter durch den Natronsalpeter ersetzt ist, stellen an die Reinheit grössere Anforderungen. So soll z. B. der Natronsalpeter vollkommen chlorfrei sein; $^1/_{10000}$ wird noch geduldet. Auf diese Chlorfreiheit wird strenge gesehen, denn je nach Art der Pulvermischung könnte der Chlorgehalt durch Bildung des explosiblen Chlorstickstoffes zu gefährlichen Zersetzungen der Mischungen (Explosionen) führen (vergl. unter Vorsichtsmassregeln).

Es wäre nun die ausgedehntere Anwendung des Natronsalpeters in der Pulverfabrikation und auch zu den Mehlpulver ähnlichen Sätzen der Kunstfeuerwerkerei nicht nur vorteilhaft wegen seiner grösseren Billigkeit, sondern auch wegen seiner Fähigkeit eine vollständigere Verbrennung, als der Kalisalpeter herbeizuführen, denn er enthält mehr Sauerstoff, als ein gleiches Gewicht Kalisalpeter. Die Schwierigkeit seiner ausgedehnteren Verwendung liegt eben in seinen hygroskopischen Eigenschaften. Zu Pulvern, von denen man eine grosse Luftbeständigkeit verlangt, ist er nicht zu gebrauchen, obwohl ein hoher Grad von Reinheit dem Natronsalpeter die Feuchtigkeit anziehenden Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade nahezu vollständig benimmt.

Als Repräsent der Natronsalpeterpulver, die nach Guttmann nur noch in Oesterreich hergestellt werden, sei hier das Pancerasche „Diorrexin" genannt, welches nach der Analyse[1]) wie folgt, zusammengesetzt ist:

Kalisalpeter . . .	42,78	Teile
Natronsalpeter . .	23,16	„
Schwefel	13,40	„
Holzkohle . . .	7,49	„
Buchensägespäne .	10,97	„
Pikrinsäure . . .	1,65	„
Feuchtigkeit . .	0,55	„
	100	Teile

Erwähnt sei noch das Bercseysche „Azotin", bestehend aus Natronsalpeter, Schwefel, Kohle und Petroleumrückständen.

Die Verwendung des Natronsalpeters in der Kunstfeuerwerkerei zur Darstellung gelber Leuchtsätze ist auf S. 49 besprochen.

Kohlensaures Natrium.

Natriumkarbonat, Natrium carbonicum, Soda. Neutrales kohlensaures Natrium.
Formel = Na_2CO_3. Molekulargewicht = 106.

Vorkommen. Das neutrale kohlensaure Natrium wittert teils wasserfrei, teils wasserhaltig in verschiedenen Gegenden (z. B. Ungarn) aus dem Erdboden. Es ist ferner ein Bestandteil zahlreicher Salzseen und kommt in den Auswitterungen verschiedener vulkanischer Gesteine vor, ferner in ver-

[1]) Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe 1895.

schiedenen Pflanzenaschen. Die in den ägyptischen Natronseen sich abscheidende Soda wird Tro-Na (daher der Name Natron) genannt.

Darstellung. Diese kann hier nur in grossen Zügen mitgeteilt werden. Die Sodafabrikation bildet einen der bedeutendsten Teile der chemischen Grossindustrie, nur die ägyptische Soda ist ausserdem noch ein wichtiges Handelsprodukt. Kelp-Soda, Varec-Soda, Barilla-Soda sind nur relativ geringprozentige Sodasorten.

Die Darstellung erfolgt:

1. aus der natürlich vorkommenden Soda = natürliche Soda;
2. aus Pflanzenasche = Pflanzensoda;
3. auf chemischem Weg in der Grossindustrie = künstliche Soda.

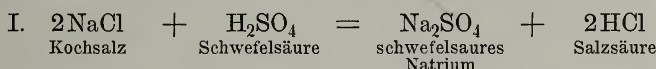
Die auf chemischem Weg dargestellte Soda wird gewonnen:

1. nach dem Leblancschen Verfahren;
2. nach Solvays Methode, sogenannter Ammoniaksodaprozess;
3. aus Kryolith
4. aus Natronsalpeter

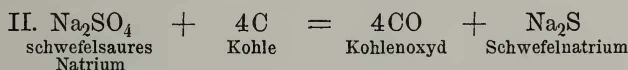
(3. und 4.: von untergeordneter Bedeutung und nur der Vollständigkeit halber hier genannt.)

Das Leblancsche Verfahren zerfällt in folgende Phasen:

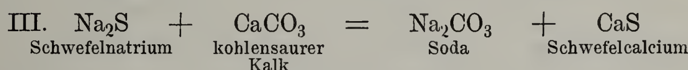
Man verwandelt Chlornatrium (Kochsalz) mittels Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium und Salzsäure. Dann setzt man das erhaltene schwefelsaure Natrium durch Reduktion mit Kohle und kohlensaurem Kalk in Flammenöfen in Soda, Schwefelcalcium und Kalk um.



I. $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$
(Kochsalz, Schwefelsäure, schwefelsaures Natrium, Salzsäure)



II. $Na_2SO_4 + 4C = 4CO + Na_2S$
(schwefelsaures Natrium, Kohle, Kohlenoxyd, Schwefelnatrium)



III. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$
(Schwefelnatrium, kohlensaurer Kalk, Soda, Schwefelcalcium)

In der Praxis nimmt man als Kohle Steinkohle, als kohlensauren Kalk Kalkstein.

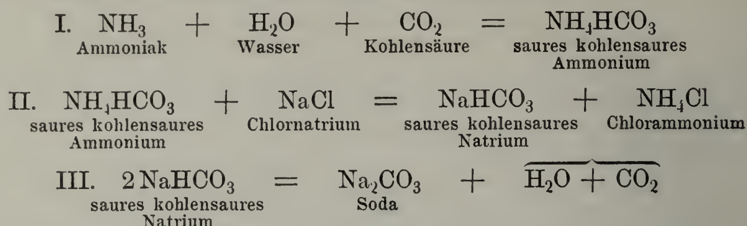
In der Ausführung fallen die Prozesse II und III zusammen, auch ist in der Praxis der Prozess etwas komplizierter, als die drei Gleichungen besagen.

Die steinharte Schmelzmasse wird in besonders konstruierten Gefässen mit Wasser ausgelaugt und verdampft. Aus den Laugen krystallisiert dann die Soda aus.

Nach dem Solvayschen Verfahren leitet man in Ammoniakflüssigkeit Kohlensäure bis zur Sättigung ein und erhält so saures kohlensaures Ammoniak, welches alsdann mit Kochsalzlösung (Chlornatrium) in Wechselwirkung gebracht wird. Es entsteht dann saures kohlensaures Natrium und Chlorammonium. Infolge der Schwerlöslichkeit des ersteren kann es durch Umkrystallisation aus Wasser von letzterem getrennt werden. Das saure kohlensaure Natrium oder doppeltkohlensaure Natrium [1]) wird dann durch Erhitzen bis zur schwachen Rotglut in neutrales kohlensaures Natrium verwandelt. Kohlensäure und Wasser entweichen hierbei und man erhält das Salz wasserfrei und sehr rein. Hieraus bereitet man durch Lösen in Wasser

[1]) Auch dieses Präparat findet Anwendung zu Gelbfeuern. Siehe S. 49.

und Auskrystallisieren die sogenannte Krystallsoda. Der chemische Vorgang bei diesem Verfahren erhellt aus folgenden Gleichungen:



I. NH_3 (Ammoniak) + H_2O (Wasser) + CO_2 (Kohlensäure) = NH_4HCO_3 (saures kohlensaures Ammonium)

II. NH_4HCO_3 (saures kohlensaures Ammonium) + $NaCl$ (Chlornatrium) = $NaHCO_3$ (saures kohlensaures Natrium) + NH_4Cl (Chlorammonium)

III. $2NaHCO_3$ (saures kohlensaures Natrium) = Na_2CO_3 (Soda) + $\overbrace{H_2O + CO_2}$

Eigenschaften. Das kohlensaure Natrium, dessen fabrikmässige Gewinnung, wie schon erwähnt, einen der wichtigsten Industriezweige ausmacht, existiert als wasserhaltiges und als wasserfreies Salz. Das wasserhaltige Salz $Na_2CO_3 + 10H_2O$, die krystallisierte Soda, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche monokline Prismen, die oft eine ganz beträchtliche Grösse besitzen. Das spezifische Gewicht ist 1,44. Das Salz verwittert an der Luft.

Löslichkeit. Die Löslichkeit nimmt bei hoher Temperatur wieder ab.

Löwels Tabelle.

100 Teile Wasser lösen bei	wasserfreies Salz	krystallisiertes Salz
0°	6,97 Teile	21,33 Teile
10°	12,06 „	40,24 „
15°	16,20 „	63,20 „
20°	21,71 „	92,80 „
25°	28,50 „	149,13 „
30°	37,24 „	273,64 „
38°	51,67 „	1142,17 „
104°	45,47 „	539,63 „

Schmelzpunkt. Es schmilzt bei 34° C. in seinem Krystallwasser. Bei weiterem Erhitzen entsteht zunächst das zwei Moleküle Krystallwasser enthaltende schwerer lösliche Salz und zuletzt bei ca. 100° das wasserfreie Salz.

Das wasserfreie Salz, die sogenannte calcinierte Soda stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar, vom spezifischen Gewichte 2,407 bei 20° C.; es absorbiert Feuchtigkeit aus der Luft, ohne zu zerfliessen und ist leicht löslich (vergl. obige Tabelle) in Wasser.

Schmelzpunkt. Es schmilzt in mässiger Glühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit, wobei es etwas Kohlensäure verliert.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die Prüfung erfolgt auf Chlorid, Metalle, alkalische Erden in der bei den Kalisalzen schon angegebenen Weise. 20 Teile Soda sollen mit 80 Teilen Wasser eine klare und farblose Lösung geben. Ausserdem prüft man auf Kieselsäure, Arsen, Alkalihydrat, Ammoniak, Kalium und Natriumbikarbonat, nach den bekannten Methoden. Eine quantitative Bestimmung erfolgt in der Regel nur beim wasserfreien Salz und zwar durch Titrieren: Man löst 5 g des Salzes, oder, wenn es entwässert ist, ein Drittel dieses Gewichtes, in 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit Lakmustinktur und titriert die kochend heisse Lösung mit Normalsalzsäure bis zur bleibenden Rötung. 1 ccm Normalsalzsäure entspricht 0,053 Na_2CO_3 oder 0,1427 $Na_2CO_3 + 10H_2O$.

Das wasserhaltige Salz kann schon nach seiner äusseren Beschaffenheit hinreichend sicher auf seinen Gehalt an kohlensaurem Natrium (Na_2CO_3) beurteilt werden.

Anwendung. In der chemischen Analyse; in der Seifenfabrikation, zur Herstellung der Natronlauge, zur Glasfabrikation, ferner bildet die Soda das Ausgangsmaterial zahlreicher Natriumpräparate.

In der Feuerwerkerei benützt man das wasserfreie, calcinierte Salz. Man beziehe Ammoniaksoda, welche man in einem hohen Grad von Reinheit erhalten kann, trockne sie in der Wärme, und fülle sie in mit paraffiniertem Kork zu verschliessende trockene und zuvor erwärmte, sogenannte Pulvergläser.

Es dient wie einige weitere Natriumverbindungen zur Herstellung gelber Leuchtsätze. Zu beachten ist, und dies gilt für die übrigen Natriumverbindungen auch, dass die gelbe Flamme bei niedriger Temperatur am stärksten hervortritt; wird die Hitze gesteigert, so kann es bis zum völligen Verschwinden der Färbung kommen, das geeignetste Präparat zur Darstellung aller gelben Sätze ist übrigens das S. 50 abgehandelte oxalsaure Natrium, aber auch der Natronsalpeter ist sehr brauchbar, doch gibt man den gelben Sätzen für Sterne anstatt des Natronsalpeters gern einen Zusatz von calcinierter Soda oder von doppeltkohlensaurem Natrium (Natriumbikarbonat), weil diese Sätze etwas haltbarer sind, als die mit Natronsalpeter bereiteten, allerdings muss aber dann Kaliumchlorat als Sauerstoffüberträger und Mastix als Bindemittel benützt werden.

Eine solche Vorschrift für Sternsatz lautet:

doppeltkohlensaures Natrium . . . . (oder calcinierte Soda 8 Teile)	10	Teile
chlorsaures Kali	20	„
Schwefel	5	„
Mastix	1	„

Sternsätze mit oxalsaurem Natrium siehe S. 51.

Es ist noch zu erwähnen, dass die gewöhnliche Soda, also das technisch reine Produkt in Deutschland nach Prozenten Na_2CO_3 gehandelt wird (sogenannte Grädigkeit), dass man aber z. B. in England den Sodagehalt in Prozenten Aetznatrons ausdrückt.

Litteratur: Muspratt, Encyklopädie. Böckmann, Chem. tech. Unters. Bd. I. 3. Aufl. Lunges Taschenbuch der Sodafabrikation.

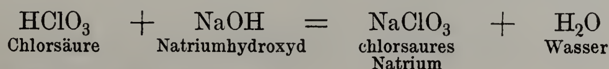
Chlorsaures Natrium.

Natriumchlorat.

Formel = $NaClO_3$. Molekulargewicht = 106,5.

Darstellung. Das chlorsaure Natrium kann nicht analog der fabrikmässigen Herstellung des chlorsauren Kalis fabriziert werden, da die entstehenden Salze, chlorsaures Natrium und Chlornatrium nahezu gleich gut löslich sind und daher eine Trennung beider sehr erschwert ist. Es entsteht:

1. Durch Neutralisieren wässeriger Chlorsäurelösung mit Natriumhydroxyd:



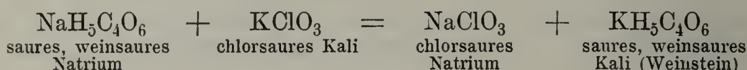
$$\underset{\text{Chlorsäure}}{HClO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{chlorsaures Natrium}}{NaClO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

2. Durch Wechselwirkung von chlorsaurem Ammonium und Natriumkarbonat in wässeriger Lösung



$$\underset{\text{chlorsaures Ammonium}}{2NH_4ClO_3} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{chlorsaures Natrium}}{2NaClO_3} + \underset{\text{kohlensaures Ammonium}}{(NH_4)_2CO_3}$$

3. Aus chlorsaurem Kali durch Wechselwirkung mit saurem, weinsaurem Natrium in wässeriger Lösung:

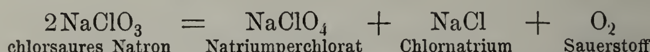


$$\underset{\text{saures, weinsaures Natrium}}{NaH_5C_4O_6} + \underset{\text{chlorsaures Kali}}{KClO_3} = \underset{\text{chlorsaures Natrium}}{NaClO_3} + \underset{\text{saures, weinsaures Kali (Weinstein)}}{KH_5C_4O_6}$$

Eigenschaften. Es krystallisiert in luftbeständigen Würfeln.

Löslichkeit. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. 100 Teile Wasser lösen bei 20° etwa 99 Teile, bei 100° = 233 Teile des Salzes.

Schmelzpunkt. Schmilzt zunächst in seinem Krystallwasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Sauerstoffentwickelung in Natriumperchlorat und Chlornatrium:



$$\underset{\text{chlorsaures Natron}}{2NaClO_3} = \underset{\text{Natriumperchlorat}}{NaClO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Es teilt im allgemeinen die Eigenschaften des chlorsauren Kalis, wirkt also ebenso stark oxydierend und besitzt auch die gleichen Eigenschaften.

Prüfung auf Verunreinigungen. Wie beim chlorsauren Kali.

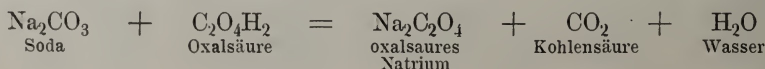
Anwendung. In der Färberei wird es zuweilen für gewisse Zwecke dem schwerer löslichen Kaliumchlorat vorgezogen, so z. B. in der Zeugdruckerei, wo es ein Hilfsmittel zur Erzeugung von Anilinschwarz ist. Es ist viel teurer als chlorsaures Kali, weshalb es als Ersatz desselben in der Feuerwerkerei nicht benützt wird. Zur Herstellung von gelbbrennenden Buntfeuersätzen wird es jedoch zuweilen benützt, doch wird es auch hier durch die billigeren Präparate, den Natronsalpeter und das oxalsaure Natrium, welche eine ziemlich gleiche Wirkung haben, ersetzt. Mischt man das chlorsaure Natrium für sich allein mit Schwefel, so brennt es beim Entzünden nicht fort, es muss daher einem solchen Satz noch ein Viertel des Gewichts an chlorsaurem Natrium an Kohle zugesetzt werden.

Oxalsaures Natrium.

Natriumoxalat. Natrium oxalicum.
Formel = $Na_2C_2O_4$. Molekulargewicht = 134.

Vorkommen. In der Natur in verschiedenen Pflanzen, so vorzugsweise im Safte der Salsola- und Salicorniaarten.

Darstellung. Eine Lösung von Soda wird mit einer Oxalsäurelösung (100 Gewichtsteile Oxalsäure auf 277 Gewichtsteile krystallisierte Soda) genau neutralisiert, wobei Kohlensäure entweicht. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} = \underset{\text{oxalsaures Natrium}}{Na_2C_2O_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Eigenschaften. Es krystallisiert in kleinen, wasserfreien, luftbeständigen Krystallkörnern.

Löslichkeit. In Wasser ist das Salz löslich: 1 Teil Salz wird von 31,1 Teilen Wasser von 15° oder in 15,8 Teilen siedendem Wasser gelöst.

Prüfung auf Verunreinigungen. Es sei vollkommen klar in Wasser löslich und die Lösung sei von neutraler Reaktion.

Anwendung. In der Feuerwerkerei zu Gelbfeuersätzen; das oxalsaure Natrium hat vielfach den hierfür beliebten Natriumsalpeter verdrängt. da es haltbarere Sätze liefert.

Satz von Pirker. Auroragelb für Sterne und ähnliche Körper (Leuchtkugeln, farbige Körner):

salpetersaurer Strontian . .	10,0
oxalsaures Natrium	3,0
Schellack	3,0
chlorsaures Kali	20,0
Buchenkohlenpulver . . . . (feinst pulverisiert)	1,5
Schwefel	2,5

Bengalisches Feuer, Auroragelb (nach Chartier):

salpetersaurer Strontian . .	10 Teile
oxalsaures Natrium . . .	3 „
Schellack	3 „
chlorsaures Kali	3 „

Der Satz ist lose aufzuschütten beim Abbrennen. Will man damit Cylinderflammen herstellen, so müssen ihm noch weitere 3—4 Teile chlorsauren Kalis beigemischt werden.

Anmerkung. An Natriumverbindungen findet noch das Natriumborat (Borax), Natrium biboracicum, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, zu blassgrün brennenden Feuersätzen ganz beschränkte Anwendung. Vor dem Gebrauch muss das Salz entwässert werden, was durch Schmelzen und Erhitzen des Boraxes bis zur Wiedererstarrung in einem blanken, eisernen Kasseroll geschehen kann. Die Masse wird in noch warmem Zustand gepulvert und in durch Erwärmen getrocknete, gut verschliessbare Pulvergläser gebracht.

3. Ammoniumverbindungen.

Ammoniaksalpeter.

Ammonium nitricum. Salpetersaures Ammoniak. Ammoniumnitrat.
Formel = NH_4NO_3. Molekulargewicht = 80.

Vorkommen. Der Ammoniaksalpeter findet sich in der Natur nur ausnahmsweise vor und ist lediglich ein auf chemischem Wege erzeugtes Präparat.

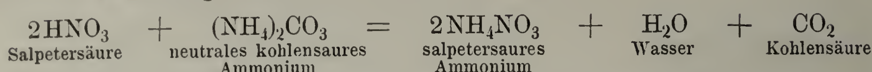
Darstellung. 1. Durch Neutralisieren von Salpetersäure mit Ammoniakdämpfen:



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniaksalpeter}}{NH_4NO_3}$$

2. Reine Salpetersäure wird durch Eintragen von käuflichem kohlensaurem Ammoniak gesättigt (wobei sich Wasser bildet und Kohlensäure entweicht) und die Lösung, bis ein Salzhäutchen entsteht, eingedampft. Nach

dem Erkalten der Lösung krystallisiert der Ammoniaksalpeter aus, der nun von der Mutterlauge befreit und getrocknet wird.



$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{neutrales kohlensaures Ammonium}}{(NH_4)_2CO_3} = \underset{\text{salpetersaures Ammonium}}{2NH_4NO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Im grossen wird hauptsächlich das unter 1. genannte Verfahren eingehalten, indem man das Ammoniakgas durch Erwärmen einer Mischung von Kalk und Ammoniaksalzen (entweder Chlorammonium [Salmiak] oder schwefelsaures Ammoniak) darstellt und in die Salpetersäure einleitet. Die Technik hat hierfür eine grössere Anzahl von geeigneten Apparaten zur Verfügung. Auch das ein Nebenprodukt bildende Ammoniakwasser dient zur Gewinnung der Ammoniakdämpfe, die zur Aufnahme dienende Salpetersäure hat ein spezifisches Gewicht von 1,220, ist daher ca. 35%ig.

Eigenschaften. Der Ammoniaksalpeter stellt grosse säulenförmige Krystalle dar, welche das eigentümliche Verhalten zeigen, unter Knistern biegbar zu sein, der Geschmack ist salzigbitter. Beim Erhitzen oder nur langsamer auch beim Liegen an der Luft, tritt unter Entweichen von Ammoniak eine teilweise Zersetzung ein, das Präparat wird sauer. Der käufliche Ammoniaksalpeter ist etwas hykroskopischer Natur, doch nicht so sehr, wie der Natronsalpeter, das chemisch reine Präparat ist dagegen luftbeständig.

Löslichkeit. 10 Teile lösen sich in 5 Teilen kalten Wassers unter dem Eintritt einer bedeutenden Temperaturerniedrigung.

Schmelzpunkt. Ammoniaksalpeter schmilzt bei 100° C. zu einer öligen, beim Erkalten unverändert erstarrenden Masse und zersetzt sich bei 190° unter Bildung von Stickoxydul (Lachgas) und Wasser:



$$\underset{\text{Ammoniaksalpeter}}{NH_4NO_3} = \underset{\text{Stickoxydul}}{N_2O} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

An oxydierbare Stoffe giebt das Salz leicht seinen Sauerstoff ab. Mit Kohle und Phosphor erhitzt, kommt es zur Explosion. Mit Schwefel lässt es sich unverändert zusammenschmelzen. Dieses Gemisch hat eine Zeitlang in der Sprengstoffindustrie eine gewisse Rolle gespielt und kommt neuerdings wieder auf, insbesondere in der Sprengtechnik.

Prüfung auf Verunreinigungen. Rückstand. 3 g sollen nach langsamer Verflüchtigung in einem Porzellantiegel keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Die Prüfung auf die übrigen möglichen Verunreinigungen (Metalle, Erden, Chlorid, Sulfat) geschieht wie beim Salpeter.

Rhodan (Schwefelcyanverbindungen) 1 g wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz einer verdünnten Eisenchloridlösung (wenige Tropfen) soll keine rote Färbung entstehen.

Freie Säure bestimmt man am besten durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normalalkali.

Eisen wird bei der Prüfung auf Metalle gefunden mittels Schwefelammonium. Rötliche Färbung des Präparats deutet übrigens an sich schon auf Eisen.

Quantitative Bestimmung. Die Bestimmung einzelner qualitativ ermittelten Verunreinigungen kommt nur ausnahmsweise vor. Den Pyrotechniker, dem das käufliche Präparat genügt, interessiert nur die Kon-

statierung der Abwesenheit an freier Säure und der Prozentgehalt an chemisch reiner Substanz. Letzterer wird am besten und am schnellsten mittels des Lungeschen Nitrometers (siehe dies) oder durch eine der anderen Ammoniumbestimmungsmethoden, durch Austreiben des Ammoniaks mittels Kalilauge, Auffangen in überschüssiger titrierter Säure ($^1/_4$ normal Schwefelsäure) und Zurücktitrieren der Säure, ermittelt. Für das salpetersaure Ammoniak gründet sich das nitrometrische Verfahren darauf, dass alle Ammoniumsalze durch eine alkalische bromhaltige Lösung von unterbromig- oder unterchlorigsaurem Natron zersetzt werden und dabei ihren ganzen Stickstoffgehalt als Stickstoff entweichen lassen, welcher nun im Nitrometer oder in einem Knopschen Azotometer gemessen wird.

Anwendung. Zunächst als Mittel zur Erzeugung grosser Kälte: Gleiche Gewichtsteile Ammoniaksalpeter und Wasser von 12,5 ° C. erniedrigen die Temperatur bis auf — 20 ° C., 5 Teile derselben, 5 Teile Kochsalz und 12 Teile Schnee geben eine Mischung, deren Temperatur bis auf — 32 ° C. sinkt.

In der Kunstfeuerwerkerei wird der Ammoniaksalpeter so gut wie nicht gebraucht, doch ist die Kenntnis dieses Präparates immerhin wichtig, weil mit demselben Sprengstoffe hergestellt werden. Das Amidpulver der Rottweil-Hamburger Fabrik besteht nach Nobel aus 40 Teilen Kalisalpeter, 38 Teilen Ammoniaksalpeter und 22 Teilen Holzkohle. Dieses Pulver ist von grosser Energie und verbrennt mit geringem Rauche. In neuerer Zeit findet ferner der Ammoniaksalpeter wegen seiner energischen Wirkung vielfach in der Pulverfabrikation und Sprengtechnik Anwendung. So sind verschiedene Patente genommen worden auf Herstellung von Pulvern: Wagner, v. Dahmen, Rottweiler Fabrik, welche darauf beruhen, den Ammoniaksalpeter innig zu mischen mit Harzen oder harzähnlichen Körpern, mit Kohlenwasserstoffen, oder mit tierischen und pflanzlichen Fetten mit oder ohne weitere Zusätze, das v. Dahmensche Pulver ist z. B. ein Gemenge von 92 Teilen Ammoniaksalpeter, 5,5 Teilen Phenanthren und 2,5 Teilen doppelchromsauren Kalis. Die Zerfliesslichkeit des Ammoniaksalpeters wird in dieser Gattung von Pulver infolge der Umhüllung und inniger Mengung desselben mit den Harzen, Fetten etc. zu eliminieren gesucht. Fettkörper-Ammonsalpeter-Schiesspulver sind schwer zur Detonation zu bringen. Dieser Nachteil lässt sich nach Kelbetz vermeiden, wenn man statt der Fette fettsaure Salze, wie Natron-, Kalk- oder Zinkseife verwendet. Auf 100 Teile Ammonsalpeter rechnet man 10 Teile Seife. Noch entzündlicher wird der Sprengstoff, wenn man ihm einige Prozente Kohle zusetzt (D.R.P. 94408. 1896). In der Sprengstofffabrikation findet er in Mischungen mit Kollodium oder Schiessbaumwolle, mit Dynamiten und organischen Nitrokörpern weitere ausgedehnte Verwendung.

Chlorammonium.

Ammoniumchlorid. Salmiak. Ammonium chloratum.
Formel = NH_4Cl. Molekulargewicht = 53,5.

Geschichtliches. Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts wurde der gesamte Salmiak aus Aegypten eingeführt. Derselbe wurde aus Kamelmist hergestellt, welch letzterer bei seiner Verwendung als Brennmaterial infolge seines grossen Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen und Chlo-

riden einen salmiakhaltigen Russ lieferte, aus dem durch Sublimation der rohe Salmiak gewonnen wurde.

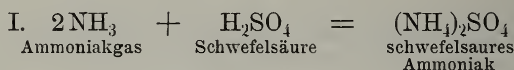
Vorkommen. Der Salmiak findet sich in spärlichen Mengen in einigen vulkanischen Gegenden.

Gewinnung. Zur Zeit wird der Salmiak aus den wässerigen bei der trockenen Destillation tierischer Substanzen wie Horn-, Leder-, Knochendestillaten und aus den sogenannten Gaswassern, welche die Leuchtgasfabrikation liefert, gewonnen, indem diese wässerigen Destillate mit Kalkmilch vermischt, in grossen eisernen Destillationsapparaten erhitzt werden. Hierdurch wird Ammoniakgas in Freiheit gesetzt, welches durch mit den Destillationskesseln verbundene Röhren in Behälter geleitet wird, welche Salzsäure enthalten. Der Salmiak bildet sich dann nach folgender Gleichung:

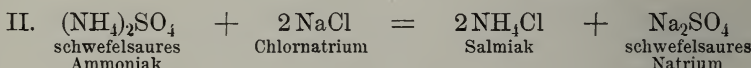


$$\underset{\text{Ammoniakgas}}{NH_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Salmiak}}{NH_4Cl}$$

Früher wurde der Salmiak wegen des damals noch zu hohen Preises der Salzsäure, ähnlich wie oben erwähnt, aber auf einem kleineren Umweg dargestellt. Es wurde das den Destillationskesseln entströmende Ammoniakgas zur Bildung von schwefelsaurem Ammoniak in vorgelegte Schwefelsäure geleitet und das so gewonnene schwefelsaure Ammoniak in wässeriger Lösung mit Kochsalz versetzt. Die Reaktion geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



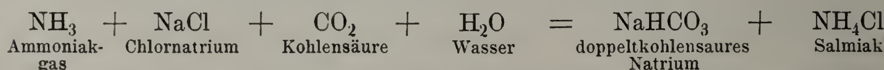
$$\text{I.}\quad \underset{\text{Ammoniakgas}}{2NH_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Ammoniak}}{(NH_4)_2SO_4}$$



$$\text{II.}\quad \underset{\text{schwefelsaures Ammoniak}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Salmiak}}{2NH_4Cl} + \underset{\text{schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4}$$

Der so gewonnene Rohsalmiak wird nun in flache, gusseiserne Kessel mit einem inneren Durchmesser von 2—3 m verbracht und derselbe durch geringes Heizen zunächst von dem ihm noch anhängenden Wasser befreit, d. h. er wird scharf getrocknet. Dann werden auf diese Kessel entsprechende Deckel aufgesetzt, deren Fugen gedichtet werden (z. B. mit Lehm), das Feuer dann verstärkt, aber so geleitet, dass es nicht zu heiss wird, damit die in dem rohen Salmiak enthaltenen organischen Substanzen keine flüchtigen Verbrennungsprodukte liefern, und sich der Salmiak als Sublimat an den Deckeln absetzen kann. Alsdann nimmt man nach dem Erkalten die Deckel ab, und schlägt mittels Brecheisen die daran befindlichen ca. 10 cm dicken sogenannten Brote ab, welche nach mechanischer Entfernung des daran hängenden Metalles direkt in Handel kommen. Den krystallisierten Salmiak erhält man durch Umkrystallisieren dieser Kuchen aus Wasser.

Ausserdem entsteht der Salmiak noch aus kohlensaurem Ammoniak durch Einwirkung von Salzsäure $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2 + H_2O$ und bei der Einwirkung von Ammoniakgas und Kohlensäure auf eine gesättigte Kochsalz- (Chlornatrium)lösung, eine Reaktion, die der des Solnayschen Sodadarstellungsprozesses, vergl. S. 47, entspricht:



$$\underset{\text{Ammoniakgas}}{NH_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{doppeltkohlensaures Natrium}}{NaHCO_3} + \underset{\text{Salmiak}}{NH_4Cl}$$

Eigenschaften. Der Salmiak hat einen scharf salpetrigen kühlenden Geschmack. Aus wässerigen Lösungen krystallisiert er in kleinen farb-

und geruchlosen Krystallen von würfelähnlicher oktaëdrischer Form, welche sich federartig aneinander reihen. Die Lösung in Wasser vollzieht sich unter bedeutender Temperaturerniedrigung.

1 Teil Salmiak löst sich in 2,7 Teilen kalten Wassers. In Alkohol ist er nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen auf ca. 350° sublimiert er, ohne vorher zu schmelzen unter Zerlegung in seine Bestandteile, Salzsäure und Ammoniakgas, die sich dann beim Abkühlen wieder zu Salmiak verdichten. Auch beim Kochen seiner wässerigen Lösung geht diese Spaltung in seine Bestandteile allmählich vor sich ($NH_4Cl = NH_3 + HCl$). Wie alle Ammoniakverbindungen wird auch der Salmiak beim Behandeln mit Basen (Laugen) unter Freiwerden von Ammoniakgas zerlegt. Mit anderen Chloriden bildet er leicht Doppelsalze.

Prüfung auf Verunreinigungen. Für den pyrotechnischen Gebrauch genügt schon das Aussehen des Präparates allein und die klare Löslichkeit im Verhältnis von 1:20 desselben in Wasser.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks (Gehaltsbestimmung nach Prozenten) geschieht wie bei allen anderen Ammoniaksalzen nach vorausgegangenem scharfen Trocknen einer kleinen, abgewogenen Menge durch Austreiben des Ammoniaks mit Kalilauge unter anhaltendem Kochen, Auffangen in überschüssiger titrierter Säure und Zurücktitrieren der Säure mittels einer Normalalkalilösung oder im Nitrometer.

Handelssorten. Das Chlorammonium kommt in Form von kompakten Scheiben, welche aus parallelfaserigen, durchscheinenden Schichten bestehen (sublimierter Salmiak), oder in krystallisierter Form (krystallisierter Salmiak) in den Handel. Beide Sorten sind von sehr verschiedener Reinheit. Die geringen Sorten sind grau oder gelblichgrau, enthalten ziemlich viel schwefelsaure Salze, Alkalien, alkalische Erden und Eisen (Prüfung wie beim Salpeter angegeben). Der Pyrotechniker sehe daher darauf, möglichst weissen Salmiak zu erhalten.

Anwendung. Seine Anwendung ist ziemlich ausgedehnt. In der Arzneikunde dient er zur Darstellung zahlreicher Medikamente. Im Metallgewerbe dient er zum Verzinnen und Verzinken von Kupfer und Eisen u. s. w.; ferner benützt man ihn zum Löten, vermöge seiner Eigenschaft, die beim Erhitzen entstehenden Metalloxyde zu lösen und so das Metall blank zu erhalten; vielfache Verwendung findet er in der Zeugdruckerei und in der Farbenindustrie. In weniger reinem Zustand dient er zuweilen auch als Düngemittel.

In der Feuerwerkerei gebraucht man ihn ab und zu als Beimischung zur Bereitung farbiger Flammen: z. B. blauer Leuchtkugeln und Sternsatzes:

Kaliumchlorat . . .	3	Teile
Kalisalpeter	2	"
Salmiak	1	"
Bärlappsamen . . . (Lycopodium)	4	"
Bergblau[1])	2	"

Zu erwähnen ist noch der Vollständigkeit halber das

[1]) Siehe dies.

Schwefelsaure Ammonium.

Schwefelsaures Ammoniak. Ammoniumsulfat. Ammonium sulfuricum.
Formel = $(NH_4)_2SO_3$. Molekulargewicht = 132.

Gewinnung. Wird in gleicher Weise, wie schon beim Salmiak angegeben, aus Gaswassern gewonnen, nur werden die Ammoniakdämpfe in verdünnte Schwefelsäure, anstatt in Salzsäure geleitet. Durch Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystallmasse wird es dann weiter gereinigt.

Eigenschaften. Das Ammonsulfat krystallisiert in scharf salzig schmeckenden, wasserfreien rhombischen Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich (100 Teile Wasser lösen bei 16° etwa 75 Teile schwefelsaures Ammon), schmilzt bei 140° (Unterschied von Salmiak) und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in schwefligsaures Ammonium, Wasser, Ammoniak und Stickstoff.

Prüfung wie beim Salmiak und Salpeter angegeben.

Quantitative Bestimmung. Wie beim Salmiak angegeben. Ausserdem kann aber auch die quantitative Bestimmung, wie übrigens auch der Salmiak, mit dem Nitrometer durch Messung seines Stickstoffgehaltes vorgenommen werden, eine Untersuchung, die hauptsächlich die landwirtschaftlich-chemischen Laboratorien beschäftigt.

Anwendung. Hauptsächlich als Düngmittel und zur Herstellung des Ammoniakalauns.

In der Feuerwerkerei zum Präparieren der Raketenhülsen.

Handelssorten. Von sehr verschiedener Reinheit. Die schlechteren Sorten sind oft gelb bis grünlich gefärbt. Bei Verwendung des Salzes zum Präparieren der Raketenhülsen etc. kommt seine Reinheit nicht in Betracht. Man kann selbstverständlich eine billige Sorte verwenden.

4. Baryumverbindungen.

Barytsalpeter.

Baryum nitricum. Salpetersaures Baryum. Salpetersaurer Baryt. Baryumnitrat.
Formel = $Ba(NO_3)_2$. Molekulargewicht = 261.

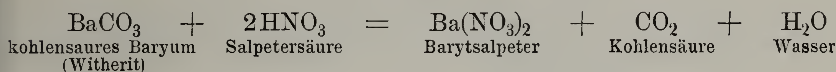
Geschichtliches. Ueber den Barytsalpeter ist in dieser Hinsicht nicht viel zu sagen, dagegen ist die Geschichte des Baryums insofern interessant, als z. B. der Schwerspat (schwefelsaures Baryum) schon sehr lange bekannt ist, man aber erst in neuerer Zeit seine Zusammensetzung erkannt hat. Im Jahr 1602 stellte ein Schuhmacher in Bologna, Namens Casciorolus, die phosphorescierenden, sogenannten Bologneser Steine dar, welche er durch Glühen des Schwerspats mit Firnis und Kohlenstaub erhielt. 1774 entdeckte Scheele die Baryterde.

Vorkommen. Der Barytsalpeter kommt in der Natur nicht vor, dagegen von anderen Barytsalzen der Schwerspat (schwefelsaures Baryum) und der Witherit (kohlensaures Baryum). Letzteres Mineral ist für uns am wichtigsten, weil es das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der meisten Baryumsalze bildet. Von untergeordneter Bedeutung sind noch barythaltige

Mineralien, wie der Barytocalcit und der Barytocölestin. Ersteres ist auch calcium- letzteres strontiumhaltig.

Gewinnung bezw. Darstellung. 1. Aus dem in der Natur vorkommenden Witherit oder aus künstlichem kohlensaurem Baryum. Dieselben werden fein pulverisiert, mit etwa 5 Teilen Wasser aufgeschlemmt, dann wird unter Erwärmen so lange verdünnte Salpetersäure hinzugefügt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. Aus der heissen filtrierten Lösung scheidet sich der Barytsalpeter in kleinen Krystallen aus.

Folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang:



$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

2. Giesst man je eine heisse konzentrierte Lösung von Chlorbaryum und Natronsalpeter zusammen, so setzen sie sich doppelt um, und zwar bilden sich Barytsalpeter und Chlornatrium. Von dem während des Umrührens sich als feines Krystallmehl abscheidenden Barytsalpeter wird die überstehende kochsalzhaltige Flüssigkeit abgegossen, der Rest des anhängenden Kochsalzes wird alsdann durch Auswaschen der Krystalle mit Wasser entfernt. Der chemische Prozess geht nach folgender Formel vor sich:



$$BaCl_2 + 2(NaNO_3) = Ba(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Eigenschaften. Das salpetersaure Baryum bildet schöne weisse, sehr luftbeständige, wasserfreie oktaëdrische, spezifisch schwere Krystalle (spez. Gew. = 3,23), die sich dadurch auszeichnen, dass sie der Flamme ein grünes Licht erteilen.

Löslichkeit. 100 Teile Wasser von 20° C. lösen 9,2 Teile, 100 Teile kochendes Wasser lösen 32,2 Teile des Salzes.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die wässerige Lösung soll klar sein und neutral reagieren.

Auf Chloride, Chlorate, Metalle, Kalk, Alkalien etc. wird nach S. 59 geprüft.

Quantitative Bestimmung. Man wägt 0,4—0,5 g des Salzes ab, trocknet bei 100° bis zum konstant bleibenden Gewicht, berechnet den Gewichtsverlust als Feuchtigkeit, löst das Salz in Wasser, säuert mit Salzsäure an, kocht und fällt das Salz mittels Natriumsulfatlösung als schwefelsauren Baryt aus. Letzterer wird auf dem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, nach den Regeln der Analyse geglüht und gewogen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts multipliziert mit der Zahl 1,120 gibt die in der angewandten Menge Barytsalpeter enthaltene Menge reinen Salzes an.

Die Kunstfeuerwerkerei macht keinen Gebrauch von reinstem Barytsalpeter. Ihr, wie auch der Pulverfabrikation genügt es, eisenfreies, event. auch chloratfreies Salz zu haben. Zeigt der zur Verwendung gelangende Barytsalpeter hygroskopische, feuchtigkeitsanziehende Eigenschaften, so ist er auf Chlorid und Kalk, wie auf S. 59 angegeben, zu prüfen, denn die Hygroskopicität ist dann auf einen Gehalt an Chlorcalcium zurückzuführen. Ein solches Präparat ist in der Feuerwerkerei zu verwerfen.

Die gewöhnlichen Handelssorten lösen sich meist nur trübe in Wasser und sind häufig auch bleihaltig.

Anwendung. In der Pulverfabrikation wird der Barytsalpeter in den Fällen zum Teil verwendet, wo es auf eine grosse Feuchtigkeitsbeständigkeit ankommt. Ausserdem wird er noch als Beimischung zu einigen Nitrocellulosepulversorten verwendet. In der Kunstfeuerwerkerei dient er bis jetzt zur Herstellung von dem Mehlpulver ähnlichen Sätzen nicht, wohl aber findet er zur Herstellung der Buntfeuer ausgedehnte Anwendung. Die Art seiner Verwendung für Leuchtsätze geben folgende Vorschriften:

grün bengalisches Feuer	I.
Barytsalpeter	12 Teile
chlorsaures Kali	5 „
Schwefel	4 „

NB. In sehr kleinen Proben brennt dieser Satz nicht leicht fort, was aber beim Verbrennen grösserer Proben nicht der Fall ist.

grün bengalisches Feuer	II.
Barytsalpeter	16 Teile
chlorsaures Kalium	6 „
Schwefel	3 „
Kohle	3 „

grüne Lichter [1])	I.	II.
Barytsalpeter	30 Teile	42 Teile
chlorsaurer Baryt	20 „	— „
chlorsaures Kali	— „	40 „
Schwefel	10 „	22 „
Schwefelantimon	— „	1 „

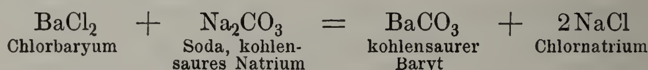
grüne Sterne [2])	I.	II.
chlorsaurer Baryt	30 Teile	60 Teile
Barytsalpeter	— „	20 „
Schwefel	10 „	30 „
Mastix	1 „	1 „

Kohlensaures Baryum.

Baryumcarbonat. Kohlensaurer Baryt. Baryum carbonicum.
Formel = $BaCO_3$. Molekulargewicht = 197.

Vorkommen. Als Mineral unter dem Namen Witherit ziemlich verbreitet in der Natur.

Darstellung. Es entsteht bei der Einwirkung von kohlensaurem Kalium oder Natrium auf wässerige Lösungen verschiedener Baryumsalze, z. B. Chlorbaryumlösung mit Soda vermischt, lässt kohlensauren Baryt nach folgender Gleichung entstehen:



$$\underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2} + \underset{\text{Soda, kohlensaures Natrium}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{kohlensaurer Baryt}}{BaCO_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

[1]) u. [2]) Zu Sternen nimmt man entweder chlorsauren Baryt allein oder in Mischung mit Barytsalpeter, doch kann ersterer nur bis zu 1/3 durch letzteren ersetzt werden. Bei Lichtern mischt man chlorsauren Baryt bei, kann denselben aber durch chlorsaures Kali ersetzen.

Auch beim Vermischen heisser Lösungen von Schwefelbaryum mit Soda bildet sich derselbe:



$$\underset{\text{Schwefelbaryum}}{BaS} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{kohlensaurer Baryt}}{BaCO_3} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na\ S}$$

Schmilzt man anhaltend Baryumsulfat (schwefelsaurer Baryt; in der Natur als das bekannte Mineral Schwerspat vorkommend) mit Soda im Tiegel zusammen, so geht ein doppelter Umsetzungsprozess nach folgender Gleichung vor sich.



$$\underset{\text{schwefelsaurer Baryt}}{BaSO_4} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{kohlensaurer Baryt}}{BaCO_3} + \underset{\text{schwefelsaures Natrium}}{Na_2SO_4}$$

Eigenschaften. Der kohlensaure Baryt ist ein weisses amorphes Pulver, das in vielen Säuren unter Bildung des Salzes der betreffenden Säure löslich ist.

Löslichkeit. In Wasser nahezu vollkommen unlöslich: 14137 Teile Wasser von 20 ° lösen 1 Teil kohlensauren Baryt (Fresenius). Die Löslichkeit erhöht sich in kohlensäurehaltigem und auch in ammonsalzhaltigem Wasser. In der Weissglühhitze schmilzt er und geht teilweise in Baryumoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure über.

Prüfung. Die Farbe des Pulvers sei weiss, die unter Aufbrausen erfolgende Lösung in Salzsäure sei klar.

Prüfung des chemisch reinen Präparates:

Auf Kalk und Alkalien. Obige Lösung in Salzsäure wird mit Wasser verdünnt und kochend heiss mit Schwefelsäure ausgefüllt, von dem entstandenen aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag wird abfiltriert, das klare Filtrat, mit Weingeist versetzt, muss klar bleiben und in einer Platinschale oder im Platintiegel verdampft und geglüht, darf dasselbe höchstens geringe Spuren eines feuerbeständigen Rückstandes hinterlassen.

Auf Metalle. Die salzsaure, mit Wasser verdünnte, gekochte Lösung, darf mit Schwefelwasserstoff und nach Uebersättigung mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium eine dunkle Färbung oder gar einen Niederschlag nicht zeigen.

Auf Chlorid. Die Lösung 1 : 20 in verdünnter Salpetersäure darf nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens eine schwache Trübung zeigen (es sind also Spuren Chlorid gestattet).

Auf Nitrat. 1 g löst man in 2 ccm verdünnter Essigsäure, gibt einen Tropfen Indigolösung und einige Kubikcentimeter konzentrierte Schwefelsäure zu; eine Entfärbung des Indigos darf nicht eintreten.

Quantitative Bestimmung wie beim Barytsalpeter angegeben, nur löst man das Salz nach vorausgegangener Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direkt in verdünnter Salzsäure, unter Beobachtung der Vorsicht, dass infolge des Aufbrausens während des Lösens durch Herausspritzen keine Verluste entstehen.

Anwendung. Der kohlensaure Baryt dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Baryumverbindungen, ferner dient er als Rattengift. Die Verwendung desselben in der Feuerwerkerei ist nur eine indirekte, sofern in grösseren pyrotechnischen Fabriken dasselbe zur Her-

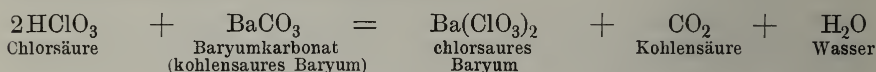
stellung des Barytsalpeters verwendet wird, wozu natürlich ein gewöhnlicheres Präparat oder der natürlich vorkommende Witherit genügt, und ausserdem weitere in der Feuerwerkerei in Betracht kommende Baryumverbindungen aus ihm hergestellt werden.

Handelssorten. Dieselben sind von verschiedenem Reinheitsgrad. In der Regel sind sie nicht ganz klar löslich in Salzsäure, und sind überdies stark chlorid- und nitrathaltig. Als Witherit kommt der kohlensaure Baryt entweder in Stücken oder zu Pulver gemahlen im Handel vor.

Chlorsaures Baryum.

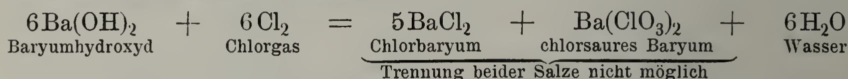
Chlorsaurer Baryt. Baryum chloricum. Baryumchlorat.
Formel = $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$. Molekulargewicht = 322.

Darstellung. Dasselbe wird dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in Chlorsäure bis zur Sättigung derselben. Der chemische Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Chlorsäure}}{2HClO_3} + \underset{\substack{\text{Baryumkarbonat} \\ \text{(kohlensaures Baryum)}}}{BaCO_3} = \underset{\substack{\text{chlorsaures} \\ \text{Baryum}}}{Ba(ClO_3)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Aehnlich wie es sonst bei der Herstellung von Chloraten, also auch bei der Darstellung des chlorsauren Kalis üblich ist, kann das chlorsaure Baryum nicht hergestellt werden (vergl. S. 36), denn, leitet man Chlor in Baryumhydroxydlösung ein, so entsteht nach der Gleichung analog der beim chlorsauren Kali, allerdings auch chlorsaures Baryum, aber eine Trennung von dem sich gleichfalls beim Prozesse bildenden Baryumchlorid (Chlorbaryum) ist nicht möglich, weil beide Körper in Wasser gleich gut löslich und in Weingeist nahezu gleich unlöslich sind. Den chemischen Prozess veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underset{\text{Baryumhydroxyd}}{6Ba(OH)_2} + \underset{\text{Chlorgas}}{6Cl_2} = \underbrace{\underset{\text{Chlorbaryum}}{5BaCl_2} + \underset{\text{chlorsaures Baryum}}{Ba(ClO_3)_2}}_{\text{Trennung beider Salze nicht möglich}} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$

Der chlorsaure Baryt ist ein verhältnismässig teures Präparat, da seine Herstellung umständlich ist. Wer sich für die Selbstdarstellung interessiert, für den sei das Böttgersche Verfahren näher beschrieben: Zunächst stellt man Chlorsäure her, indem man $8\frac{1}{2}$ Gewichtsteile chlorsaures Natrium (siehe S. 49) mit einer Lösung von 6 Teilen Oxalsäure in 18 Teilen Wasser heiss versetzt. Alsdann lässt man zur Abscheidung von dem entstandenen oxalsauren Natron:



$$\underset{\text{chlorsaures Natrium}}{2NaClO_3} + \underset{\text{Oxalsäure}}{(COOH)_2} = \underset{\text{Chlorsäure}}{2HClO_3} + \underset{\text{oxalsaures Natrium}}{Na_2C_2O_4)}$$

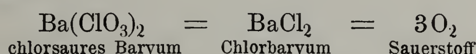
die Mischung ca. 24 Stunden stehen, giesst sie hierauf von den entstandenen Krystallen ab und trägt vorsichtig so lange kohlensauren Baryt (fein gepulvert) ein, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Dann dampft man die Lösung bis auf die Hälfte ein, wobei sich noch Krystalle von oxalsaurem Natrium abscheiden. Alsdann giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad ein, bis sich eine Salzhaut an der Oberfläche zu zeigen beginnt. Dann nimmt man die Schale weg, rührt bis zum Erkalten um, lässt noch einige Zeit stehen, giesst dann den Krystall-

brei auf einen unten lose mit Glaswolle verschlossenen Glastrichter, lässt abtropfen und trocknet die Krystalle. Die ablaufende sogenannte Mutterlauge, welche eine gesättigte Lösung von chlorsaurem Baryt ist, verarbeitet man bei der nächsten Bereitung des Präparates mit. Den hierzu gebrauchten kohlensauren Baryt kann man als solchen verwenden oder ihn aus Barytsalpeter herstellen, indem man letzteren in Wasser löst und so lange Sodalösung zumischt, als noch eine Fällung entsteht; alsdann lässt man den Niederschlag absitzen, giesst die klar überstehende Flüssigkeit sorgfältig ab, ersetzt sie durch heisses Wasser, rührt gut auf, lässt wieder absitzen, giesst ab und wiederholt das Verfahren noch etwa 3—4mal und bringt schliesslich den Niederschlag auf ein glattes Filter und lässt abtropfen. Den Niederschlag, der aus kohlensaurem Baryt besteht, kann man in feuchtem Zustand verwenden.

Eigenschaften. Es krystallisiert unter Lichtentwickelung in wasserhaltigen, monoklinen, an der Luft beständigen (im Gegensatz zu dem leicht zerfliesslichen chlorsauren Strontium und chlorsauren Calcium) Krystallen von der Zusammensetzung $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$.

Löslichkeit. In Wasser sehr leicht, im Weingeist schwer löslich.

Beim vorsichtigen langsamen Erhitzen auf 120° entweicht sämtliches Krystallwasser, erhitzt man stärker, so verliert es seinen Sauerstoff und geht in Baryumchlorid über:



$$\underset{\text{chlorsaures Baryum}}{Ba(ClO_3)_2} = \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2} = \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O_2}$$

Erhitzt man es schnell, so explodiert es heftig. Mischt man es mit leicht entzündbaren Substanzen, so explodiert es, wie das chlorsaure Kali durch Druck, Stoss und Reibung ebenfalls mit grosser Heftigkeit unter Ausstrahlung eines grünen Lichtes.

Prüfung wie beim chlorsauren Kali und nach S. 59.

Anwendung. Zur Reindarstellung der Chlorsäure und zur Fabrikation von Buntfeuern.

Zu letzterem Zweck verwendet man es in fein pulverisiertem Zustande. Es gibt die schönste dunkelgrüne Flamme. Zu den Sätzen ist ein Zusatz von chlorsaurem Kali nicht notwendig. Die innige Vermischung des Salzes z. B. mit Schellack genügt vollständig, um den Satz brennbar zu machen.

Vorsicht wie beim chlorsauren Kali!

Als Beispiel folgen einige Satzmischungen:

Smaragdgrün für Lichterfeuer:

chlorsaurer Baryt . . .	20 Teile	oder	chlorsaurer Baryt .	13	Teile
Schwefel	1 „	„	Milchzucker . .	1	„
Schellackpulver (feinstes)	1 1/2 „	„	Schellack . . .	1/2	„

Smaragdgrün für Lanzenfeuer:

chlorsaurer Baryt . .	20	Teile
Schwefel	1	„
Schellack	2	„

Smaragdgrün für Sterne und Leuchtkugeln:

chlorsaurer Baryt	8	Teile	oder rascher brennend .	7	Teile
feinst pulverisierter Schellack	1	„	„ „ „ . .	1/2	„
Milchzucker	—	„	„ „ „ . .	1	„

Smaragdgrün für Lanzenfeuer:

chlorsaurer Baryt . .	30	Teile
Schwefel	10	„
Mastix	1	„

Zu bengalischen Flammen entweder als Cylinderflamme oder lose aufgeschüttet verwendbar:

Smaragdgrün:

chlorsaurer Baryt	20	Teile
Schwefel	0,5	„
Schellack (feinst gepulvert) .	0,6	„

Hierzu ist folgendes zu bemerken: Der chlorsaure Baryt gibt schon mit Schwefel allein (7 Teile mit 3 Teilen Schwefel) eine leicht brennbare und leicht entzündliche Flamme. Schellack und Mastix dienen nur als Bindemittel für Stern- und Lichtersätze. Man verwendet nur soviel als eben zur Bindung des Satzes nötig ist, denn keine Farbe ist so empfindlich gegen die störenden Einflüsse anders färbender Körper als die Baryumflamme. Nur den Schwefel vertragen die Baryumflammen als Beimischungen der die Verbrennung unterstützender Körper. Schon die Harze üben einen nachteiligen Einfluss aus, Kohle ist bei Baryumfeuern ganz zu vermeiden. Die angewandten Baryumsalze müssen verhältnismässig sehr rein sein. Durch Schwefelantimon wird der Glanz der Baryumfeuer nicht erhöht (Ausnahme von dem auf S. 69 gesagten). Der chlorsaure Baryt wird ersetzt durch salpetersauren Baryt (siehe S. 56), doch muss demselben nahezu die Hälfte seines Gewichtes an chlorsaurem Kali beigemischt werden, da er für sich mit Schwefel keinen fortbrennenden Satz gibt und Kohle nicht angewandt werden kann. Die Wirkung der Sätze mit salpetersaurem Baryt kommt derjenigen der chlorsauren Barytsätze nicht gleich.

An Handelssorten gibt es nur das chemisch und das technisch reine Präparat, letzteres genügt für alle Zwecke der Pyrotechnik; es muss natürlich frei sein von Natriumverbindungen.

5. Strontiumverbindungen.

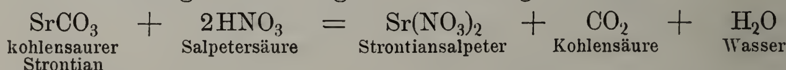
Strontiansalpeter.

Salpetersaurer Strontian. Salpetersaures Strontium. Strontium nitricum. Strontiana nitrica.

Formel = $Sr(NO_3)_2$. Molekulargewicht = 211,5.

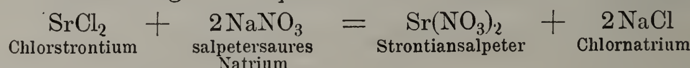
Darstellung. Der salpetersaure Strontian wird in analoger Weise wie der Barytsalpeter erhalten; z. B. durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf in Wasser fein verteilten kohlensauren Strontian.

Der Prozess geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underset{\text{kohlensaurer Strontian}}{SrCO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Strontiansalpeter}}{Sr(NO_3)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

oder durch Einwirkung von salpetersaurem Natrium auf Chlorstrontium:



$$\underset{\text{Chlorstrontium}}{SrCl_2} + \underset{\text{salpetersaures Natrium}}{2NaNO_3} = \underset{\text{Strontiansalpeter}}{Sr(NO_3)_2} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl}$$

oder durch Lösen von Schwefelstrontium in Salpetersäure in der Hitze, Eindampfen der Lösung bis zum Erscheinen einer Salzhaut und Vermischen

mit Weingeist. Das sich ausscheidende Krystallmehl ist rasch zu trocknen und in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Das Schwefelstrontium kann man durch Glühen des als Mineral unter dem Namen Cölestin vorkommenden schwefelsauren Strontians (Strontiumsulfat) mit Kohle, Lösen des entstandenen Schwefelstrontiums ($SrSO_4$) in Salpetersäure darstellen. Der chemische Prozess verläuft im grossen ganzen wie folgt:



$$\underset{\text{Strontiumsulfat}}{SrSO_4} + \underset{\text{Kohle}}{C_2} = \underset{\text{Schwefelstrontium}}{SrS} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

Eigenschaften. Beim Eindampfen der Lösungen scheidet es sich in wasserfreien, weissen, Oktaëderkrystallen aus.

Löslichkeit. In Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich (aus letzterem Grund ist die Abscheidung des salpetersauren Strontiums aus seinen wässerigen Lösungen als Krystallmehl auf Beimischung von Alkohol möglich). Mit brennbaren Körpern gemischt, verleiht es deren Flamme ein intensives karminrotes Licht. An der Luft ist es nicht sehr beständig.

Prüfung. Analog der der Baryumsalze.

Anwendung. In der Feuerwerkerei zur Herstellung von farbigen und Buntfeuersätzen. Man verwende das technisch reine Präparat, welches vor seinem Gebrauch scharf zu trocknen und fein zu pulvern ist. Anbei einige Beispiele der Verwendung:

Bengalisches Rotfeuer

Strontiansalpeter	4	Teile	Strontiansalpeter	18	Teile
chlorsaures Kali	1	„	chlorsaures Kali	1,5	„
Schellack . . .	1	„	Kalomel . . .	1	„
			Schwefel . . .	6	„
			Kienruss . . .	0,5	„

Eigene Vorschrift

Strontiansalpeter . .	36	Teile
chlorsaures Kali . .	6	„
Schwefel	12	„
Kienruss	1,5	„
Schwefelantimon . .	2,0	„

Sogenanntes Theater- und Zimmerfeuer:

Man knetet in 1 Teil geschmolzenen Schellack 5 Teile Strontiansalpeter, der vorher scharf getrocknet, feinst gepulvert und noch heiss ist, ein, lässt die Masse erkalten und pulvert sie (man hüte sich vor einer etwaigen Beimischung chlorsauren Kalis, dasselbe kommt erst nach erfolgter Pulverisierung unter der mehrfach besprochenen Vorsicht hinzu).

Leuchtkugelsatz[1])			Sternsatz[2]) (sog. farbige Körner)		
chlorsaures Kali . .	50	Teile	Salpeter . . .	36	Teile
Strontiansalpeter . .	100	„	Schwefel . . .	30	„
Schwefel	30	„	Mehlpulver . .	36	„
Schwefelantimon . .	20	„	Strontiansalpeter	40	„
Zucker	10	„	Schwefelantimon	5	„
			Kohlen	12	„

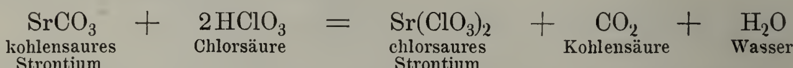
Handelssorten. Chemisch reiner und technisch reiner salpetersaurer Strontian.

[1]) u. [2]) Eschenbacher, Feuerwerkerei.

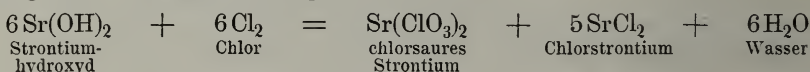
Chlorsaures Strontium.

Strontiumchlorat. Chlorsaurer Strontian. Strontium chloricum.
Formel = $Sr(ClO_3)_2$. Molekulargewicht = 264,5.

Darstellung. Am einfachsten durch Sättigen wässeriger Chlorsäurelösung mit kohlensaurem Strontium:

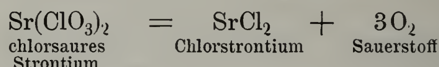


Es entsteht ferner durch Einleiten von Chlor auf Strontiumhydroxydlösung (Strontianwasser) bei gelinder Wärme:



Seine Isolierung gelingt jedoch hier nicht, da dasselbe sowie das Chlorstrontium in gleicher Weise leicht löslich sind.

Eigenschaften. Es krystallisiert aus konzentrierten Lösungen in wasserfreien rhombischen Krystallen, die an der Luft zerfliessen. In Wasser ist es demnach leicht, in Alkohol ist es schwer löslich. Es schmilzt beim Erhitzen über 400° C., indem es unter Sauerstoffverlust in Chlorstrontium zerfällt, gemäss der Gleichung:



Auch ein mit Krystallwasser krystallisierendes chlorsaures Strontium mit der Formel $Sr(ClO_3)_2 + 5\,H_2O$ ist bekannt.

Prüfung wie beim Strontiumsalpeter.

Anwendung. In der Feuerwerkerei statt des Strontiansalpeters. Das chlorsaure Strontium muss vor seiner Verwendung scharf getrocknet werden. Die Sätze sind direkt vor dem Gebrauch zu bereiten. Wie der Barytsalpeter brennt auch der Strontiumsalpeter in Mischungen mit Schwefel nicht fort, dagegen ist dies beim chlorsauren Strontium mit gleichen Gewichtsteilen Schwefel der Fall. Mit geringeren Mengen Schwefel ist die Verbrennung weit rascher, wobei mit Abnahme des Schwefelgehaltes in solchen Sätzen schliesslich die Farbe verschwindet[1]). Im allgemeinen verwendet man aber nur den Strontiumsalpeter und setzt ihm behufs Beförderung der Verbrennung chlorsaures Kali zu; diese Sätze sind haltbarer. Zur Erzeugung von gesättigt roten Weingeistflammen ist das chlorsaure Strontium allen anderen Strontiumverbindungen vorzuziehen.

Kohlensaures Strontium.

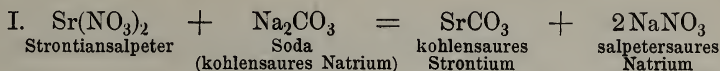
Kohlensaurer Strontian. Strontiumkarbonat. Strontium carbonicum.
Formel = Sr_2CO_3. Molekulargewicht = 135.

Vorkommen. Das kohlensaure Strontium kommt in der Natur als Mineral unter dem Namen Strontianit meist als faserige gelbgrüne Masse neben kohlensaurem Baryum hauptsächlich bei Strontian in Schottland vor.

---

[1]) Dinglers polytech. Journal **119**, 216.

Darstellung. Dasselbe wird künstlich gewonnen durch Einwirkung von Sodalösung auf wässerige Lösungen von salpetersaurem Strontian oder von Chlorstrontium:



$$\text{I.}\quad Sr(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + 2\,NaNO_3$$

Strontiansalpeter — Soda (kohlensaures Natrium) — kohlensaures Strontium — salpetersaures Natrium



$$\text{II.}\quad SrCl_2 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + 2\,NaCl$$

Chlorstrontium — Soda — kohlensaures Strontium — Chlornatrium

oder durch Kochen von schwefelsaurem Strontian, auch von Cölestin in einer Sodalösung; die Umsetzung geht fast momentan nach folgender Gleichung vor sich:



$$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$$

schwefelsaures Strontium — Soda — kohlensaures Strontium — schwefelsaures Natrium

Will man sich das Präparat selbst darstellen, so füge man einer Auflösung von Strontiansalpeter solange Sodalösung zu, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, wasche ihn durch Dekantieren wie auf S. 61 oben angegeben ist aus und trockne ihn in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Es bildet ein weisses, amorphes, luftbeständiges, in reinem Wasser nur wenig, in kohlensäurehaltigem Wasser leichter lösliches Pulver. In Säuren ist es unter Bildung der entsprechenden Salze unter Aufbrausen (Kohlensäure entweicht) löslich. Beim starken Erhitzen bildet es unter Entwickelung von Kohlensäure Strontiumoxyd: $SrCO_3 = SrO + CO_2$.

Prüfung. Analog dem Baryumkarbonat.

Anwendung. In der Feuerwerkerei verwendet man es in feinstem gepulvertem Zustande für rasch abbrennende Feuerwerksätze, doch ist wegen der geringen Flüchtigkeit dieses Präparates die Färbung nie so intensiv, wie bei Verwendung von Strontiansalpeter.

Handelssorten. Chemisch und technisch reine Präparate.

6. Antimonverbindungen.

Antimon.

Spiessglanzmetall. Stibium oder Antimonium metallicum.
Symbol = Sb. Atomgewicht = 120.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur zwar sehr verbreitet, aber nicht in grossen Massen als Schwefelantimon, Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz vor, welches in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges zusammen mit Quarz, Kalkspat, Braunspat, Schwefelkies, Eisenspat und Schwerspat als ein strahliges, dichtes, krystallinisch-blätteriges Mineral sich findet. Aber auch gediegen (als Metall) oder in Verbindung mit Sauerstoff und begleitet von anderen Antimonerzen findet es sich im Harz, in Böhmen und in der Dauphiné. Spurweise kommt es in einzelnen Mineralwasserquellen, in der Kohle und im Flusssand vor.

Darstellung. Man gewinnt das Antimonmetall auf hüttenmännischem Wege direkt aus dem obengenannten Grauspiessglanzerz oder aus Schwefel-

antimon, welches durch Ausschmelzen (Absaigern lautet der technische Ausdruck hierfür) aus ersterem Erz erhalten wird. Es gibt zwei Arten der technischen Darstellung:

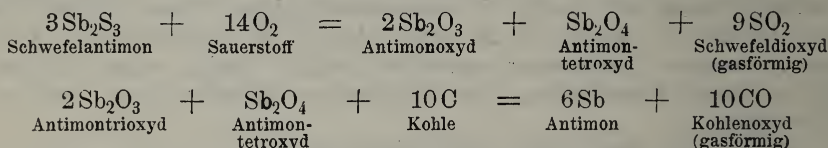
1. Die sogenannte Niederschlagsarbeit: Das rohe Schwefelantimon wird mit Eisen zusammengeschmolzen. Bei diesem Prozess entsteht Schwefeleisen und das Antimon scheidet sich ab, denn beim Schmelzprozess bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten: eine leichtere obere Schichte (das Schwefeleisen) und eine spezifisch schwerere untere Schichte (das Antimon). Nach dem Erkalten zerschlägt man die schichtenweise erstarrte Masse und arbeitet so das Antimonmetall, den sogenannten Antimon*regulus* heraus.



$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Eisen}}{Fe_3} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{3FeS} + \underset{\text{Antimon}}{Sb_2}$$

2. Die sogenannte Reduktionsarbeit: Das Schwefelantimon wird durch den Röstprozess (Erhitzen in sogenannten Flammenöfen) oxydiert und das oxydierte Antimon unter Zusatz von Kohle und Flussmittel zu Antimonmetall reduziert.

Als Flussmittel eignet sich Soda. Beim Rösten entstehen verschiedene Oxydationsstufen (Antimonoxyd, Antimontetroxyd und geringe Mengen Antimonoxysulfid), während schweflige Säure (Schwefeldioxyd $= SO_2$) entweicht.



$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{3Sb_2S_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{14O_2} = \underset{\text{Antimonoxyd}}{2Sb_2O_3} + \underset{\text{Antimontetroxyd}}{Sb_2O_4} + \underset{\text{Schwefeldioxyd (gasförmig)}}{9SO_2}$$

$$\underset{\text{Antimontrioxyd}}{2Sb_2O_3} + \underset{\text{Antimontetroxyd}}{Sb_2O_4} + \underset{\text{Kohle}}{10C} = \underset{\text{Antimon}}{6Sb} + \underset{\text{Kohlenoxyd (gasförmig)}}{10CO}$$

Eigenschaften. Das Antimon ist silberweiss glänzend, hat ein krystallinisches Gefüge und krystallisiert in dem Würfel sehr nahe kommenden Rhomboëdern; es ist hart und spröde und lässt sich nicht zerreiben. Sein spezifisches Gewicht liegt bei 6,7—6,8. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlichen Temperaturen nicht.

Konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Antimon zu Antimontrioxyd, heisse konzentrierte Schwefelsäure führt es in schwefelsaures Antimon über.

Löslichkeit. In Salzsäure unlöslich. Leicht und vollständig löslich in Königswasser (ein Gemisch von 4 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure).

Schmelzpunkt. Es schmilzt bei 425° C., verbrennt in der Rotglühhitze unter Entwickelung eines weissen, geruchlosen Rauches zu Antimontri- und Antimontetroxyd. Bei Weissglühhitze lässt es sich im Wasserstoffstrom destillieren.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die äussere Beschaffenheit des Antimonmetalls gestattet schon gewisse Rückschlüsse auf dessen Reinheit, so die farrenkrautähnlichen Zeichnungen auf der Oberfläche der Antimonstücke, und die fein krystallinische Struktur. Für den Pyrotechniker dürften diese Merkmale allein schon genügen. Da aber Antimonmetall eventuell auch zu *Zimmerfeuerwerk* Verwendung finden könnte, so sei auf den häufig nicht unbeträchtlichen Arsengehalt des Antimons aufmerksam gemacht. Für die Zwecke der Technik genügt zum qualitativen Nachweis des Arsens die *Lötrohrprobe*, während für die zur Arzneibereitung dienenden Antimon-

präparate die im deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Prüfungsmethode anzuwenden ist. Uns interessiert hier nur die Lötrohrprobe: Man bringt ein Stückchen des Antimons auf eine Kohle und erhitzt dasselbe in der Lötrohrflamme. Ist Arsen vorhanden, so entwickelt sich der bekannte Knoblauchgeruch. Der Arsengehalt beträgt oft bis zu 5%.

Anwendung. Zur Legierung mit anderen Metallen behufs Verwendung als Letternmetall, Lagermetall, Britanniametall etc. Es verleiht in diesen Legierungen den Metallen eine grössere Härte [1]) und höheren Glanz. In fein zerteiltem Zustand wird das Antimon unter der Bezeichnung „Eisenschwarz" als Broncefarbe in den Handel gebracht.

Fein gepulvertes Antimon, den Feuerwerkssätzen beigemischt, erteilt ihnen beim Verbrennen eine blendend weisse Flamme. Beispiele:

weiss bengalisches Feuer mit Antimonmetall:

Salpeter	70	Teile
Antimonmetall	24	„
Schwefel	18	„
Mennige	8	„
Mastixpulver	5	„

(Mastix ist ein Harz)

Das Antimonmetall lässt sich in den meisten Fällen durch Schwefelantimon ersetzen. Siehe unter Schwefelantimon.

Handelssorten. Gewöhnliches Antimon (Antimonregulus) und raffiniertes Antimon. Man verwende in der Feuerwerkerei letzteres, weil es weniger Arsen als ersteres enthält. Als Antimon bezeichnet man aber auch häufig das Schwefelantimon (siehe unten); man verlange daher ausdrücklich metallisches Antimon und achte auf die beim Abschnitt über die Prüfung des Antimons genannten äusseren Merkmale.

Schwefelantimon.

Antimontrisulfid. Dreifach Schwefelantimon. Antimonium sulfuratum. Antimonium crudum. Stibum sulfuratum nigrum.

Formel = Sb_2S_3. Molekulargewicht = 336.

Vorkommen und Gewinnung bezw. Darstellung. Das Schwefelantimon kommt als Grauspiessglanz oder Antimonglanz mineralisch vor. Dasselbe ist schwarzgrau, metallisch glänzend, krystallinisch. Ausserdem bildet es einen Bestandteil sehr zahlreicher Mineralien, in welchen es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist.

Das Schwefelantimon existiert in zwei verschiedenen Formen. Das sogenannte Antimonium crudum wird durch Aussaigern des Grauspiessglanzerzes gewonnen (vergl. S. 65 u. 66), während das ein rotes oder braunes amorphes Pulver darstellende künstliche Schwefelantimon durch Zusammenschmelzen von 13 Teilen Antimon mit 5 Teilen Schwefel unter Luftabschluss erhalten wird.



$$\underset{\text{Antimon}}{2\,Sb_2} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S_2} = \underset{\text{dreifach Schwefelantimon}}{2\,Sb_2S_3}$$

[1]) Schmilzt man ein Gemenge von 70 Teilen Antimon und 30 Teilen Eisenfeile bei Weissglut zusammen, so erhält man die sogenannte Réaumursche Legierung, die so hart ist, dass sie beim Feilen Funken sprüht.

Eigenschaften. Das gewöhnliche, durch Ausschmelzen aus dem Grauspiessglanzerz erhaltene Schwefelantimon (Antimonium crudum) bildet Blöcke, welche zuweilen an ihrer Oberfläche eine sternförmige Zeichnung tragen; man hat daher früher das gewöhnliche Schwefelantimon als Antimonium crudum stellatum bezeichnet. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluss flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustand plötzlich abgekühlt, so verwandelt es sich in die Form, wie sie auch künstlich gewonnen wird. An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in Antimonoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure. Das entstehende Antimonoxyd setzt sich aber mit dem während des Röstens noch vorhandenen, unzersetzten Schwefelantimon zu einer Verbindung um, die als Spiessglanzglas bekannt ist.

Löslichkeit. In konzentrierter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelalkalien, sowie mit schwefelsaurem Alkalisalz und Kohle bilden sich sogenannte Antimonschwefellebern oder Spiessglanzlebern. Mit Salmiak zusammengemischt und erhitzt, verflüchtigt es sich vollständig. Mit Salpeter erhitzt, verpufft es wie Antimon. Eine Messerspitze voll chlorsauren Kalis in eine grössere Reibschale (Porzellanmörser) gebracht, und das Salz so herumgerieben, dass es überall an der Wand hängen bleibt, detoniert unter peitschenknallartigen Schlägen unter dem Pistill beim Zusammenreiben mit einer Messerspitze voll Schwefelantimonpulver. Bei diesem Versuch ist die Hand mit einem Tuch zu umwickeln. Mischt man gleiche Teile dieser beiden für sich feingepulverten Substanzen mit einer Federfahne auf einen Bogen Glanzpapier vorsichtig zusammen, wickelt eine kleine Messerspitze davon in etwas Seidenpapier, legt dies auf einen Ambos und schlägt mit dem Hammer kräftig darauf, so detoniert das Gemisch mit einem heftigen Knall. Hieraus ergibt sich, dass z. B. ein Mörser, in welchem einer dieser Körper (auch Schwefel! vergl. S. 39) gepulvert worden ist, zuerst ganz gründlich gereinigt werden muss, ehe man den anderen darin pulvert. Durch Nichtbeachtung oder Nichtwissen dieser Grundregel beim Hantieren mit Antimon, Schwefel und chlorsaurem Kali ist schon mancher Unglücksfall herbeigeführt worden. Selbstverständlich darf auch ein Kaliumchlorat enthaltender Feuerwerksatz in einem selbst nur noch Spuren von Antimon enthaltenden Mörser nicht gerieben werden, abgesehen davon, dass es überhaupt sicherheitshalber angezeigter ist, auch den chlorathaltigen Feuerwerksatz für sich allein nicht mit einem Pistill in einem Mörser zu bearbeiten.

Prüfung auf Verunreinigungen. Wie unter Antimon angegeben; auch gilt das dort Gesagte für das Schwefelantimon.

Anwendung. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz) bildet das Rohmaterial zur Darstellung des Antimons und seiner Legierungen, sowie sämtlicher Antimonpräparate.

Ferner dient es in der Tierheilkunde als Arzneimittel, in der Pyrotechnik in weiterem Sinne dient es zur Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzer, der Zündspiegel für Patronen der Zündnadelgewehre, und in der Kunstfeuerwerkerei ist es das billigste Material zur Herstellung von intensiv leuchtenden weissen Flammen, jedoch hat es den Nachteil, sehr viel Rauch zu geben. Wegen seines Arsengehaltes kann es zu Zimmer- und Theaterfeuerwerk nicht gebraucht werden.

Zu den Weissfeuern kann man auch Antimonmetall nehmen, was aber nicht nötig ist, da das Schwefelantimon denselben Zweck erfüllt.

Da Antimonsätze etwas zu langsam brennen würden, wenn man ihnen lediglich Salpeter und Schwefel beimischt, so kann man nach Bedarf etwas chlorsaures Kali, oder was billiger ist, etwas Mehlpulver zumischen. Dies ist besonders notwendig, wenn man den Satz für Sterne benützen will. Ein guter Sternsatz [1]) ist folgender:

Weiss:

Salpeter	32 Teile
Schwefel	12 „
Schwefelantimon . .	8 „
Mehlpulver	1 „

Als Lichtersatz und Flammensatz sind folgende zu empfehlen [2]):

	Lichtersatz	Flammensatz
Salpeter	4 Teile	12 Teile
Schwefelantimon . .	1 „	1 „
Schwefel	1 „	4 „

Ein Sternsatz mit Kalichlorat ist folgender:

Kaliumchlorat . . .	36 Teile
Salpeter	4 „
Schwefel	12 „
Harz	4 „
Schwefelantimon . .	8 „

Auch bei farbigen Feuern macht man häufig einen kleinen Zusatz von Schwefelantimon, weil es den Glanz derselben erhöht, z. B.

Roter Sternsatz [3]):

Salpeter	36 Teile
Schwefel	30 „
Mehlpulver	36 „
Strontiansalpeter . .	40 „
Schwefelantimon . .	5 „
Kohle	12 „

Das Schwefelantimon muss feinstgepulvert, womöglich „gebeutelt" werden.

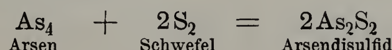
7. Arsenverbindungen.

Realgar.

Arsendisulfid. Zweifach Schwefelarsen. Rauschrot. Rotglas.
Formel = As_2S_2. Molekulargewicht = 214.

Gewinnung bezw. Darstellung. Kommt in der Natur als Realgar oder Sandarach in dicken rubinroten Prismen von muscheligem Bruch vor. Man kann es aber auf dreierlei Weise erhalten:

1. Durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in den entsprechenden Aequivalentgewichten:



$$\underset{\text{Arsen}}{As_4} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{2\,As_2S_2}$$

[1]) u. [2]) Dinglers polytech. Journal 119, 208 u. ff.
[3]) Nach Eschenbacher.

2. Durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure (Arsentrioxyd) mit Schwefel (unter Entweichen von schwefliger Säure):



$$\underset{\text{arsenige Säure}}{4As_2O_3} + \underset{\text{Schwefel}}{7S_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{4As_2S_2} + \underset{\text{schweflige Säure}}{6SO_2}$$

3. Durch Sublimation eines Gemenges der Mineralien: Arsenkies und Schwefelkies, wobei Schwefeleisen zurückbleibt.



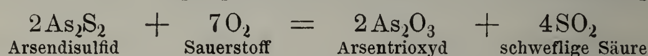
$$\underbrace{(FeS_2 + FeAs_2)}_{\text{Arsenkies}} + \underset{\text{Schwefelkies}}{2FeS_2} = \underset{\text{Arsendisulfid}}{As_2S_2} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{4FeS}$$

Eigenschaften. Das Realgar schmilzt sehr leicht und erstarrt stets wieder krystallinisch, und ist zerrieben von *orangegelber* Farbe. Spezifisches Gewicht = 3,4—3,6.

Löslichkeit. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Lösungen von Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen, sowie in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel.

An der Luft erhitzt, verbrennt es zu arseniger Säure und schwefliger Säure (Schwefeldioxyd).

Den chemischen Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underset{\text{Arsendisulfid}}{2As_2S_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7O_2} = \underset{\text{Arsentrioxyd}}{2As_2O_3} + \underset{\text{schweflige Säure}}{4SO_2}$$

Mit Salpeter gemischt, verbrennt es mit glänzender, weithin sichtbarer *weisser* Flamme.

Prüfung auf Verunreinigungen. Die Vornahme einer solchen Prüfung für die Feuerwerkerei ist nicht notwendig. Man erprobt die Güte des Präparates besser durch einen Probesatz. An dieser Stelle sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass man nur reines Realgar verlange. Die unter dem Namen „roter Arsenik, rotes Arsenikglas, Arsenikrubin, Rubinschwefel“ etc. in den Handel gebrachte Ware ist für die Feuerwerkerei minderwertig, da sie keine konstante, d. h. sich stets gleichbleibende Zusammensetzung hat, weil man bei der Darstellung dieser Produkte stets die *Farbe* berücksichtigt und je nachdem eine dunklere oder hellere Farbe gewünscht wird, das Arsen oder den Schwefel vorwalten lässt. Diese Präparate wirken, innerlich genommen auch giftig wegen ihres häufigen Ueberschusses an Arsen, während das reine Realgar wegen seiner *Unlöslichkeit im Magensaft* nicht giftig wirkt.

Ist man im Zweifel, ob man reines Realgar oder eine der genannten giftigen Modifikationen vor sich hat, so ist es gut, bei der Verarbeitung des Produktes zu Feuerwerksätzen, dasselbe beim Pulvern zur Verhütung des Stäubens mit Weingeist zu befeuchten.

Selbstverständlich kommt diese Unschädlichkeit nicht auch den beim Abbrennen von Realgar haltigen Feuerwerksätzen entstehenden Arsendämpfen zu, welche das Zersetzungsprodukt des Realgars sind.

Anwendung. Als Malerfarben, zur Fabrikation von Schroten. Gemischt mit Kalk zum Enthaaren der Felle. In der Feuerwerkerei dient es zur Herstellung von *Weissfeuern*, doch findet es nur eine beschränkte Anwendung. Ein Gemisch von 2 Teilen Realgar, 7 Teilen Schwefel und 24 Teilen Salpeter bildet den Satz des sogenannten *indischen Weissfeuers*, das mit einer weithin sichtbaren, glänzenden und blendend weissen Flamme verbrennt. In dem allgemein bekannten Schwefelantimonweissfeuer-

satz: Kalisalpeter 4 Teile, Schwefel und Schwefelantimon je 1 Teil (vergl. S. 69) wird häufig das Schwefelantimon durch dasselbe Gewicht Realgar ersetzt.

Anmerkung: Seltener, aber ab und zu auch zu ganz den gleichen Zwecken wird in der Feuerwerkerei die unter dem Namen Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelbes Arsenikglas, Königsgelb, früher viel benützte bekannte Malerfarbe verwendet. Ihr chemischer Name ist Arsentrisulfid mit der Formel As_2S_3 und dem Molekulargewicht 246. Sie findet sich als gelbe glänzende rhombische Prismen in der Natur. Bezüglich Verwendung zu Feuerwerksätzen, Vorsichtsmassregeln beim Pulvern, Verarbeiten und Abbrennen der Sätze (nur im Freien!), gilt dasselbe, wie beim Realgar. Als Malerfarbe ist sie zur Zeit vollständig durch die weniger schädlichen Chromfarben ersetzt.

8. Aluminiumverbindungen.

Alaun.

Kaliumalaun. Alumen.

Formel = $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$.

Gewinnung und Darstellung. Der Alaun ist, wie aus der Formel ersichtlich, ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kalium, und entsteht beim Vermischen kalter konzentrierter wässeriger Lösungen von neutralem schwefelsaurem Aluminiumoxyd (= schwefelsaure Thonerde) und Kaliumsulfat (= schwefelsaurem Kalium), und scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort in Form eines Krystallmehles ab. Im grossen gewinnt man ihn aus den Alaunschiefern oder dem Alaunstein, die beide natürlich vorkommen. Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchsetzter, kohlehaltiger Thon, der häufig in der Nähe von Kohlenlagern vorkommt, während der Alaunstein, auch Alaunit genannt, fast ausschliesslich in vulkanischen Gegenden sich findet. Derselbe ist ein Gemenge von dreibasischer, schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali und Thonerdehydrat. Die Alaunschiefer werden zum Zweck der Darstellung des Alauns zunächst im Ofen erhitzt (geröstet) oder durchfeuchtet längere Zeit der Luft ausgesetzt, welche Prozesse die Umbildung der im Alaunschiefer vorhandenen, wasserhaltigen, kieselsauren Thonerde (= Aluminiumsilikat) und des Eisenkieses (= Schwefelkies) in Aluminiumsulfat und Eisenoxydsulfat vollziehen. Die gerösteten oder die gelüfteten Massen werden dann mit Wasser ausgelaugt, wodurch man eine Lösung von Eisenoxydsulfat und Aluminiumsulfat erhält. Durch Eindampfen wird nun die Lösung konzentriert, durch Beifügung von Chlorkalium das Eisenoxydsulfat zu Eisenchlorid und Kaliumsulfat umgesetzt, welch letzteres sich mit dem unverändert gebliebenen Aluminiumsulfat zu dem Doppelsalz, dem Alaun, vereinigt. Aus dem Alaunstein (Alaunit) erhält man den Alaun durch anhaltendes Erhitzen desselben auf ca. 450^{0}, wobei Wasser entweicht und sich aus dem basischen Aluminiumsulfat unter Abscheidung von Aluminiumoxyd (Thonerde) das gewöhnliche (neutrale) Aluminiumsulfat bildet. Nach dem Erkalten der Masse laugt man mit Wasser aus und erhält so eine Lösung von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat, aus welcher durch Eindampfen der Alaun gewonnen wird.

Eigenschaften. Der Alaun (Kaliumalaun) krystallisiert in grossen,

durchsichtigen, Krystallwasser enthaltenden Oktaëdern vom spezifischen Gewicht 1,924 und der Formel $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O$.

Löslichkeit. Der Alaun ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich.

100 Teile Wasser lösen	3,9 Teile krystallisierten Alaun bei	0°
„ „ „ „	15 „ „ „ „	20°
„ „ „ „	31 „ „ „ „	40°
„ „ „ „	134 „ „ „ „	80°
„ „ „ „	357 „ „ „ „	100°

In Weingeist ist der Alaun unlöslich. Die Lösungen reagieren sauer und schmecken süsslich und zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert bei weiterem Erhitzen sein gesamtes Wasser und verwandelt sich unter starkem Aufschäumen in den sogenannten gebrannten Alaun (Alumen ustum), welcher eine weisse, lockere Masse bildet.

In der Glühhitze zersetzt sich zunächst das in ihm enthaltene Aluminiumsulfat unter Hinterlassung von Thonerde in schweflige Säure und Sauerstoff, wonach die gebildete Thonerde mit dem zweiten Bestandteil, dem Kaliumsulfat, sich zu Kaliumaluminat umsetzt.

Anwendung. Der Alaun, dessen Gebrauch sehr vielseitig ist, dient unter anderem zur Herstellung von Farben (Lackfarben), ferner als Beizmittel in den Färbereien, zum Weissgarmachen der Häute in den Weissgerbereien.

In Papierfabriken wird die sogenannte Harzseife (harzsaures Alkali) durch Alaun in harzsaures Aluminium übergeführt, welches Präparat als sogenannter vegetabilischer Leim zum Leimen des Papiers benützt wird; ferner dient er als Klärmittel für allerlei Flüssigkeiten.

In der Feuerwerkerei verwendet man den entwässerten Alaun (gebrannter Alaun, Alumen ustum), vergl. oben. Er dient zu Feuerwerksätzen, welche mit blauen oder violetten Flammen abbrennen sollen.

Seine Verwendungsart veranschaulichen z. B. folgende Sätze für bengalisches Feuer (nach Eschenbacher):

	dunkelviolett	hellviolett	dunkelblau	himmelblau
Kaliumchlorat	40	60	100	70
Salpeter	8	10	20	10
Schwefel	8	10	30	20
Kohle	6	10	10	6
Kupferkarbonat	—	—	60	—
Alaun	8	10	30	10
Harz	5	8	10	10
Kupferammonnitrat (salpetersaures Kupferoxydammoniak)	—	—	—	30

Den gewöhnlichen krystallisierten Alaun verwendet man zur Präparierung der Raketenhülsen.

Handelssorten. Chemisch reiner Alaun, eisenfreier Alaun, roher Alaun (Alumen crudum). Für die Feuerwerkerei genügt die Verwendung des gewöhnlichen Alumen crudum und Alumen ustum.

9. Quecksilberverbindungen.

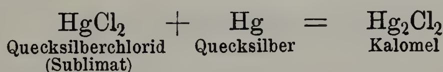
Kalomel.

Quecksilberchlorür. Hydrargyrum chloratum mite.
Formel = Hg_2Cl_2. Molekulargewicht = 471.

Darstellung. Der Kalomel wird aus dem Quecksilberchlorid, dem Quecksilbersublimat, auch schlechtweg Sublimat genannt, hergestellt, wie denn überhaupt letzteres Präparat das Ausgangsmaterial für die Herstellung einer ganzen Anzahl von Quecksilberpräparaten ist. Es sei denn auch zunächst die Herstellungsweise des Sublimats beschrieben:

Der Sublimat (Quecksilberchlorid) = $HgCl_2$ wird im grossen durch Sublimation oder Destillation eines aus Quecksilbersulfat und Kochsalz hergestellten Gemenges gewonnen. Es entsteht hierbei schwefelsaures Natrium, welches den Sublimations- oder Destillationsrückstand bildet, während das Quecksilber in den dem Reaktionsgefäss aufgesetzten Deckel sublimiert oder in die Vorlagen der Destillationsvorrichtung destilliert. Einfacher für kleinere Verhältnisse lässt es sich darstellen, indem man metallisches Quecksilber in Königswasser (1 Teil konzentrierte Salpetersäure und 4 Teile konzentrierte Salzsäure) auflöst, die Säuren verdampft, den Rückstand in heissem Wasser auflöst, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisiert. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, dampft sie weiter ein und lässt wieder krystallisieren. Die aus Quecksilbersublimat bestehenden Krystalle sammelt man auf einem Filter, wäscht sie mit wenig Wasser nach und trocknet sie.

Um nun Kalomel darzustellen, werden 3 Teile metallisches Quecksilber mit 4 Teilen des Sublimats unter Befeuchten des Gemenges mit Weingeist (zur Verhütung des Stäubens wegen der Giftigkeit des Sublimates!) in einer Porzellanreibschale solange gemischt, bis eine graue, gleichmässig aussehende Masse entsteht, in welcher mit freiem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, das Ganze in einen gewöhnlichen Glaskolben eingetragen, der nur bis zu einem Drittel mit der Mischung gefüllt sein darf. Der Kolben wird mit einem Asbest- oder Glaswollebausch lose verschlossen in ein Sandbad, das nur eine ganz dünne Schichte Sand enthält, eingesetzt und bis zur Hälfte seines Bauches in Sand eingebettet. Man erhitzt anfangs nur langsam, dann stärker, und beobachtet den Gang der Sublimation durch Hineinsehen durch den Hals. Befindet sich am Boden des Gefässes keine Masse mehr, so nimmt man den Kolben heraus, benetzt ihn mit einem feuchten Tuche und befreit das Präparat von den Scherben. Das nach der Gleichung:



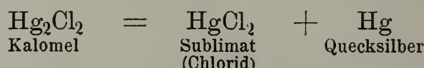
$$\underset{\text{Quecksilberchlorid (Sublimat)}}{HgCl_2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} = \underset{\text{Kalomel}}{Hg_2Cl_2}$$

entstandene Chlorür scheidet sich somit an den oberen, kälteren Teilen des Kolbens als eine gelbweisse, stachlig krystallinische, aus quadratischen Prismen bestehende Masse ab. Auch durch Auflösen von salpetersaurem Quecksilberoxydul in heissem, salpetersäurehaltigem Wasser und Behandeln mit Kochsalzlösung kann Kalomel dargestellt werden.

Eigenschaften. Nach dem Zerreiben ein gelblichweisses, schweres

Pulver, das ein spezifisches Gewicht von 7,2 besitzt. Das Pulver ist geruch- und geschmacklos.

Löslichkeit. In Wasser und Weingeist unlöslich. Kochendes Wasser oder heisser Weingeist zerlegt es in ganz geringem Grade in Chlorid und Quecksilber. Durch Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Kalomel}}{Hg_2Cl_2} = \underset{\text{Sublimat (Chlorid)}}{HgCl_2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg}$$

Konzentrierte heisse Schwefelsäure zerlegt es in schwefelsaures Quecksilberoxyd (Quecksilberoxydsulfat) und Quecksilberchlorid; Salpetersäure zerlegt es ebenfalls in analoger Weise in salpetersaures Salz und Chlorid. Chlor verwandelt es in Quecksilberchlorid. Am Licht zersetzt es sich allmählich unter Abscheidung von Quecksilber. Beim Erhitzen nimmt es eine gelbliche Farbe an und sublimiert, ohne vorher zu schmelzen.

Prüfung. Beim Uebergiessen des Pulvers mit Salmiakgeist (Ammoniak) wird es schwarz (Unterschied von Sublimat), indem sich eine schwarze Quecksilberverbindung, das Mercurochloramid und Chlorammonium, bilden. Ist der Kalomel mehr oder weniger grau gefärbt, so enthält er freies Quecksilber. Diese Anhaltspunkte genügen für pyrotechnische Zwecke. Da er aber ein vielfach angewandtes Arzneimittel ist, so wird er für letztere Zwecke einer sorgfältigeren Prüfung unterzogen, wobei hauptsächlich berücksichtigt wird, dass der Kalomel auch nicht eine Spur des giftigen Quecksilberchlorids enthält.

Anwendung als Arzneimittel. In der Feuerwerkerei kommt der Kalomel für viele Buntfeuersätze, insbesondere aber für grüne, violette und purpurrote Flammensätze zur Verwendung. Das Präparat mässigt die Verbrennung des Satzes etwas und vermehrt die Intensität der Flamme. Mit Vorliebe wird der Kalomel den Sätzen mit verschiedenen Kupfersalzen beigemischt; vergl. die Vorschriften bei den Kupferverbindungen.

Anmerkung. Von untergeordneter Bedeutung für die Feuerwerkerei ist noch ein weiteres Quecksilberpräparat, nämlich der sogenannte Präcipitat (Mercurius praecipitatus albus), welches entsteht und als ein weisser pulveriger Niederschlag ausfällt, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) vorsichtig mit Salmiakgeist so lange versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht. Der Niederschlag wird auf einen Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Der Präcipitat bewirkt in den roten Buntfeuersätzen eine schön hellrote Flamme. Zur Verwendung für Zimmerfeuerwerksätze sind die Quecksilberpräparate wegen der Giftigkeit der Dämpfe nicht geeignet.

10. Kupferverbindungen.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Kupfervitriol. Cuprum sulfuricum. Kupfersulfat.
Formel = $CuSO_4 + 5H_2O$. Molekulargewicht = 249,5.

Vorkommen. Der Kupfervitriol findet sich häufig als sekundäres Erzeugnis in Kupfergruben, und zwar teils krystallisiert, teils aufgelöst in den Grubenwässern, sogenanntem Cementwasser.

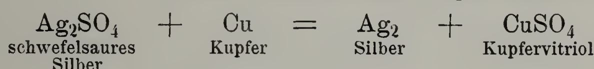
Darstellung. Löst man Kupferoxyd (oder sogenannten Kupferhammerschlag) heiss in mässig verdünnter Schwefelsäure auf, so erhält man beim Erkalten oder beim Verdampfen der Lösung Krystalle von Kupfervitriol.

Behandelt man metallisches Kupfer in der Wärme mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so entsteht unter Entweichen von schwefliger Säure wasserfreier Kupfervitriol.

Im grossen wird der Kupfervitriol aus dem im wesentlichen aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen bestehenden Kupferstein als Nebenprodukt bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfermetalles durch Rösten der Schwefelkupferverbindungen und nachheriges Auslaugen der Röstmasse mit Wasser gewonnen, oder er wird aus dem künstlich erhaltenen Schwefelkupfer (Glühen alten Abfallkupfers, z. B. Bleche von Schiffsbelägen etc. im Herd der Flammenöfen, Eintragen von Schwefel hierzu und Abschliessung der Luft) ebenfalls durch den Röstprozess und nachheriges Auslaugen der aus Kupfervitriol und Kupferoxyd bestehenden Röstmasse mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und nachfolgendem Klären, Eindampfen und Krystallisierenlassen der Lauge hergestellt.

Ausserdem wird Kupfervitriol in mehr oder weniger reinem Zustande durch zahlreiche chemische Prozesse der Grossindustrie als Nebenprodukt erhalten. So z. B. bei der Scheidung von Gold und Silber durch Behandeln des goldhaltigen Silbers mit konzentrierter Schwefelsäure, welche das Silber auflöst, das Gold aber ungelöst lässt; aus der entstandenen Lösung des schwefelsauren Silberoxyds wird alsdann das Silber durch Kupfer ausgefällt und so eine Auflösung von Kupfervitriol erhalten, welche durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht, einen sehr reinen Kupfervitriol liefert.

Den chemischen Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underset{\text{schwefelsaures Silber}}{Ag_2SO_4} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Silber}}{Ag_2} + \underset{\text{Kupfervitriol}}{CuSO_4}$$

Auch die beim Gelbfärben des Messings erhaltenen Kupferlösungen werden auf Vitriol verarbeitet. Zur Darstellung des Kupfervitriols ist noch zu bemerken, dass die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lauge zur Erzielung schöner Krystalle möglichst neutral und nicht zu konzentriert sein muss. Das Trocknen der gewaschenen Krystalle, welches bei nicht zu hoher Temperatur (37—44 ^{0}) vor sich gehen darf, hat in einem etwas abgedunkelten Raum zu erfolgen. Sind die Rohmaterialien nicht vollständig rein, so kann der Kupfervitriol Eisen und Zink enthalten. Von ersterem lässt es sich schon durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heiss gesättigter Lösung befreien, besonders wenn man die Auflösung mit etwas Salpetersäure erhitzt; hierbei wird der Eisenvitriol in Eisenoxydsalz verwandelt, welches dann noch durch Digerieren der Lösung mit Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd abgeschieden werden kann, wobei reiner Kupfervitriol immer zuerst auskrystallisiert, doch wird auch noch nach anderen Verfahren gearbeitet.

Eigenschaften. Der Kupfervitriol oder das schwefelsaure Kupferoxyd bildet grosse, lasurblaue, trikline, meist schön ausgebildete Krystalle von herbem, widrigem, metallischem Geschmack, deren Lösung sauer reagiert. Das spezifische Gewicht derselben ist 2,274. Sie enthalten 5 Moleküle Wasser und verwittern oberflächlich an trockener Luft. Beim Erhitzen gegen 100 ^{0} verliert er 4 Moleküle Krystallwasser, während das letzte Molekül erst bei ca. 200 ^{0} entweicht, wobei dann wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd als

eine weisse Salzmasse zurückbleibt. Dieses wird erst in starker Glühhitze zerstört, es gehen schweflige Säure und Sauerstoff weg und Kupferoxyd bleibt zurück. Bei der Behandlung des Kupfers mit konzentrierter Schwefelsäure scheidet sich wasserfreies Salz als weisses krystallinisches Pulver aus. Das wasserfreie Salz hat grosse Neigung, wieder Wasser aufzunehmen, es zieht dasselbe begierig aus der Luft an, erhitzt sich beim Befeuchten und wird wieder blau. Auf diese Eigenschaft gründet sich ein Verfahren, um in Aether oder Weingeist den geringsten Wassergehalt nachzuweisen. Man braucht bloss die auf Wassergehalt zu prüfende Flüssigkeit mit etwas wasserfreiem Kupfervitriol zu schütteln, worauf bei Gegenwart von Wasser Blaufärbung des Salzes erfolgt.

Löslichkeit.

100 Teile Wasser lösen	krystallisiertes Salz	wasserfreies Salz
bei 10°	36,9 Teile	20,9 Teile
„ 20°	42,3 „	23,5 „
„ 40°	56,9 „	30,3 „
„ 80°	118,0 „	53,1 „
„ 100°	203,3 „	75,3 „
		(Poppiale)

Bemerkenswert ist noch das Verhalten des Kupfervitriols gegen Salzsäure. Diese Säure löst das Salz unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen und Abkühlen nur Kupferchlorid liefert, so dass alle Schwefelsäure in der Mutterlauge verbleibt.

Prüfung. Die Reinheit des Kupfervitriols wird im allgemeinen schon an der Farbe und Krystallform erkannt. Eine grünliche Farbe deutet auf einen Gehalt an Eisensalz (Eisenvitriol).

Auf Eisen und Zink. 6—10 g löst man in Wasser, erhitzt mit einigen Tropfen Salpetersäure behufs Oxydation, setzt Ammoniak im Ueberschuss bis zur Entstehung einer blauen Lösung hinzu und filtriert das gefällte Eisenoxydhydrat (brauner Niederschlag) ab. Sind nur Spuren Eisen vorhanden, so sind auch diese zu erkennen, indem man das Filter abwechselnd mit Ammoniak und Wasser nachwäscht, bis es nicht mehr blau gefärbt ist. Das Zurückbleiben brauner, nach dem Trocknen des Filters besonders auffallender Flecken auf dem Filter deuten auf das Vorhandensein von Eisen. Zur Prüfung auf Zink wird das Filtrat zur Abscheidung des Kupfers mit Aetzkali gekocht und filtriert.

Leitet man in dieses Filtrat Schwefelwasserstoffgas ein und es entsteht eine weisse Trübung, oder ein Niederschlag, so ist Zink vorhanden.

Für den Pyrotechniker kommen diese Prüfungen nicht in Betracht, da der Kupfervitriol ziemlich rein im Handel zu haben ist und man nur auf rein blaue Färbung der Krystalle zu sehen braucht.

Anwendung. In der Färberei zur Darstellung vieler blauer und grüner Anstrichfarben, ferner in bedeutenden Mengen in der Galvanoplastik. Auch in der Arzneikunde findet er Verwendung, sowie zum Konservieren von Tierbälgen. In der Feuerwerkerei verwendet man den wasserfreien Kupfervitriol (auch als sogenannter kalcinierter Kupfervitriol bekannt), der durch Erhitzen auf 200° aus gewöhnlichem Kupfervitriol in der Regel von den Pyrotechnikern selbst hergestellt wird, zur Hervorrufung blauer Flammen; derselbe muss in trockenen, wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Seine Verwendung ist von untergeordneter Bedeutung, dem Pyrotechniker

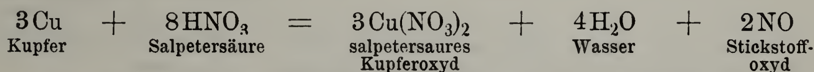
dient er hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Herstellung einiger ebenfalls gebrauchter Kupferverbindungen, wie sie nachstehend beschrieben werden.

Handelssorten. Der Kupfervitriol gelangt ziemlich rein in den Handel. Man unterscheidet das chemisch reine und das technisch reine Präparat. Früher kam noch Kupfervitriol und Eisenvitriol zusammen unter dem Namen gemischter Vitriol im Handel vor. Ein solcher Vitriol ist z. B. der sogenannte Salzburger Vitriol, der je nach der Menge des in ihm enthaltenen Kupfervitriols mit 1, 2, 3 Adlervitriol bezeichnet wird, ein ähnliches Zeug hat man auch Falkenvitriol genannt. Diese Sorte wurde in der Färberei gebraucht, jetzt aber mischen die Färber wohl ausschliesslich die beiden Präparate Kupfer- und Eisenvitriol je nach Bedarf in geeigneten Verhältnissen selbst zusammen.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Kupfernitrat. Salpetersaures Kupfer. Cuprum nitricum.
Formel = $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$. Molekulargewicht = 295,5.

Darstellung. Metallisches Kupfer (z. B. altes zerkleinertes Kupferblech, Kupferfeile) trage man in reine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1, 2 (in einem geräumigen Glaskolben) so lange ein, bis das Metall nicht mehr merklich angegriffen wird. Alsdann setze man den Kolben auf ein Sandbad und erhitze bis zur vollständigen Lösung (8 Teile der Säure lösen 1 Teil Metall), reinige erforderlichenfalls die Lösung durch Dekantieren und Filtrieren, dampfe sie unter Umrühren in einer Porzellanschale im Sandbad vorsichtig zur Trockene ab. Das trockene krystallinische Salz ist sofort in gutschliessende Gefässe zu verbringen. Will man das Präparat in Krystallen haben, was aber für die Feuerwerkerei nicht erforderlich ist, so löst man das auf obige Weise gewonnene Krystallpulver in seinem halben Gewichte reinen Wassers und verdunstet langsam im Sand- oder Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation, man lässt erkalten, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, trocknet sie rasch zwischen Fliesspapier und bewahrt sie ebenfalls in gut schliessenden Gläsern auf. Der chemische Vorgang regelt sich nach folgender Gleichung:



$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

Auch durch Lösen von Kupferhammerschlag in Salpetersäure kann in gleicher Weise das Präparat hergestellt werden, wobei 7 Teile Säure einen Teil Kupferhammerschlag (im wesentlichen Kupferoxydul) lösen. In englischen Fabriken werden noch Kupferblechabfälle im Flammofen an der Luft geglüht, das erzeugte Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft.

Eigenschaften. Aus den Lösungen scheidet sich bei Eindampfen der auf obige Weise erhaltenen Auflösung das Salz je nach der Temperatur mit 3 Molekülen Krystallwasser in dunkelblaue Prismen oder mit 6 Molekülen Krystallwasser in hellblauen Tafeln aus. Der Geschmack desselben ist stechend metallisch, der Geruch schwach nach Salpetersäure.

Löslichkeit. In Wasser und Weingeist leicht löslich, an der Luft sehr schnell zerfliesslich. Beim Erhitzen geben die Krystalle zunächst Krystallwasser ab, gehen in basisches Salz über und verwandeln sich schliesslich unter Verlust der gesammten Säure in Kupferoxyd=CuO. Eine Auf-

lösung des Salzes löst Zinnfeilspäne mit derselben Heftigkeit auf, wie dies Salpetersäure thut; wickelt man das Salz in Staniol (Zinnfolie), so erfolgt die Reaktion nicht selten unter heftigem Erglühen. Die Krystalle schmelzen bei 115°, wenn sie 3 Moleküle, und schon bei 26—30°, wenn sie 6 Moleküle Krystallwasser haben.

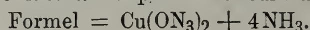
Prüfung. Auf Eisenoxyd: Wie beim schwefelsauren Kupfer angegeben. Quantitative Bestimmung desgleichen.

Anwendung. In der Färberei; zum Ueberkupfern (Brünieren) von Eisen, in der Kattundruckerei. Als sympathetische Tinte und als Tinte für Weissblech: 1 Teil Kienruss und 15 Teile Kupfernitrat in 50 Teilen Wasser; ferner als Oxydationsmittel in der Theerfarbenindustrie. Dient auch als Sprengstoff (!) und als Arzneimittel mit 31—32 % und in zerflossenem Zustande mit 25—27 % Kupferoxyd.

In der Pyrotechnik findet sich ab und zu eine Vorschrift, welche die Verwendung des Präparats für farbige Feuer, schöne Blaufärbung der Flamme, angibt, allein es ist wegen der sehr geringen Beständigkeit seine Verwendung nicht zu empfehlen, vielmehr diene es nur als Ausgangsmaterial für die Darstellung des salpetersauren Kupferoxydammoniaks.

Salpetersaures Kupferoxydammoniak.

Kupferammonnitrat. Cuprum nitricum ammoniatum.


Formel = $Cu(ON_3)_2 + 4NH_3$.

Darstellung und Eigenschaften. Leitet man Ammoniakgas in eine heisse gesättigte Lösung von Kupfernitrat, bis sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst, so erhält man die Verbindung in blauen Krystallen. Oder man versetzt eine konzentrierte Auflösung von Kupfernitrat mit Ammonflüssigkeit (Salmiakgeist vom spezifischen Gewicht 0,960) so lange, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst und die ganze Flüssigkeit dunkelazurblau geworden ist. Um schön ausgebildete Krystalle zu erhalten, bedeckt man das Gefäss und lässt freiwillig verdunsten, bis Krystallisation erfolgt (ca. einige Wochen).

Das Präparat ist in Wasser löslich, aber im Gegensatz zum Kupfernitrat luftbeständig.

Prüfung. Man stelle sich das Präparat aus technisch reinen Materialien selbst her, um es in genügender Reinheit zu erhalten.

Anwendung. In der Färberei. Die Art seiner Verwendung für Feuerwerkssätze, die ziemlich umfangreich ist, ist aus folgenden Vorschriften ersichtlich[1]):

	Bengalisches Feuer, himmelblau	Satz für Leuchtkugeln himmelblau	Satz für Lanzen und römische Lichter (auch für bengalische Flammen passend) hellblau
Kaliumchlorat	70 Teile	40 Teile	30 Teile
Salpeter	10 „	20 „	40 „
Schwefel	20 „	20 „	16 „
Kohle	6 „	15 „	16 „
Alaun, gebrannter	10 „	— „	10 „
Harz	10 „	6 „	— „
Kupferammonnitrat	30 „	20 „	20 „

[1]) Dinglers polytech. Journal 273. 64.

Satz für Lanzen und römische Lichter
(auch für bengalische Flammen passend)
violett

Kaliumchlorat . . .	30	Teile
Strontiansalpeter . .	20	"
Kupferammonnitrat .	15	"
Kalomel	2	"
Schwefel	20	"
Kohle	5	"

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak.

Kupferammonsulfat. Cuprum sulfuricum ammoniatum.
Formel = $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$. Molekulargewicht = 245,5.

Darstellung. 1 Teil Kupfervitriol wird in 3 Teilen Ammoniak (Salmiakgeist) gelöst, und die Lösung filtriert. Dem klaren Filtrat mischt man alsdann 6 Teile Weingeist bei, wodurch sich das schwefelsaure Kupferoxydammoniak in Form eines krystallinischen dunkelblauen Pulvers abscheidet. Man lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und bringt den Krystallbrei auf einen lose mit Glaswolle verstopften Glastrichter, lässt die Flüssigkeit abtropfen, wäscht einmal mit Weingeist nach und trocknet zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme. Schöne grosse Krystalle erhält man dagegen, wenn man die ammoniakalische Lösung in einen Cylinder thut und vorsichtig Weingeist darüber schichtet. Dieser bleibt anfangs auf der Oberfläche, mischt sich aber nach und nach mit der Flüssigkeit, wobei sich dann grosse Krystalle ausscheiden (oft erst nach Wochen!).

Eigenschaften. Tiefblaue durchsichtige, rhombische Prismen, schwach nach Ammoniak riechend. Feinst gepulvert hat das Präparat ein violettes Aussehen. Sein Geschmack ist metallisch-ammoniakalisch. Die Krystalle verwittern an der Luft und zerfallen allmählich in schwefelsaures Ammonium und basisch schwefelsaures Kupferoxyd. Beim Erhitzen (150°) dagegen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und von 2 Molekülen Ammoniak in das ein apfelgrünes Pulver darstellende, schwefelsaure Cupriammonium, eine Verbindung, die man als schwefelsaures Ammonium aufauffassen kann, in der 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Cu versetzt sind.

Erhitzt man stärker (200°), so kann alles Ammoniak und Wasser ausgetrieben werden und $CuSO_4$ bleibt zurück. Das wasserfreie Salz absorbiert begierig trockenes Ammoniakgas und bildet ein tiefblaues, stark ammoniakhaltiges Pulver ($CuSO_4 . 5NH_3$), das sich beim Erhitzen auf 200° in Ammoniak und zurückbleibendes schwefelsaures Kupfer ($CuSO_4$) zerlegt.

Löslichkeit. Leicht löslich; 1 Teil des Salzes wird von 1½ Teilen Wasser gelöst. Das Salz hat die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in viel Wasser nur unter Abscheidung eines etwas weniger Ammoniak enthaltenden Salzes aufzulösen.

Prüfung. Möglichst dunkelblau, schöne Krystalle, die mit 2 Teilen Wasser eine tiefblaue klare Lösung geben. Auf Verunreinigungen prüft man wie bei Kupfersulfat. Der Pyrotechniker wird am besten das Salz aus reinen Materialien, wie oben angegeben, selbst herstellen, da nur das chemisch reine Präparat eine schön dunkelblaue Färbung liefert. Den normalen Ammoniakgehalt des Präparates erkennt man daran,

dass das in einer ca. 3fachen Menge kalten Wassers gelöste Salz auf Zusatz von oxalsaurem Ammon (Lösung) nicht weisslich getrübt wird.

Anwendung. In der chemischen Analyse dient es als Reagens und als Lösungsmittel von Cellulose. Das Salz war früher als Medikament offizinell. In der Feuerwerkerei gebraucht man das gepulverte Salz zur Bereitung dunkelblau gefärbter Flammen [1]). Da das Salz leicht verwittert und in der Luft Ammoniak abgibt, so bewahre man es in kleinen, gut verschlossenen Glasgefässen auf.

Anbei folgen einige Vorschriften, welche die Art seiner Verwendung für Sterne, Leuchtkugeln und Körner etc erkennen lassen.

	blau	dunkelblau	noch dunkler blau	Feuersatz blauer Signalflammen (auch bengalische Flamme)
schwefelsaures Kupferoxydammoniak . .	3 Teile	4½—5 Teile	6 Teile	3 Teile
Alaun	3 „	— „	— „	2 „
Schwefel	4 „	— „	— „	4 „
chlorsaures Kali . .	16 „	7 „	8 „	15½ „
Schellack	— „	2 „	2½ „	— „

Schwefelkupfer.

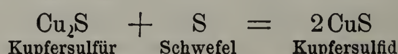
Kupfersulfid. Cuprum sulfuratum. Einfachschwefelkupfer.
Formel = CuS. Molekulargewicht = 95,5.

Vorkommen. In der Natur selten als sogenanntes Kupferindig oder Covellit, indigo- bis schwarzblaue Krystalle des hexagonalen Systems. Ausserdem mit noch anderen Metallsulfiden, wie Eisen, Wismut, Silber zusammen, als Kupferkies, Cuban, bezw. Kupferwismutglanz und Silberkupferglanz.

Darstellung. Auf nassem Wege wird das Schwefelkupfer erhalten durch Fällen von saurem Kupferoxydsalzlösungen mittels

1. Schwefelwasserstoffs oder aus neutralen oder ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösungen mittels Schwefelammoniums, wobei es als brauner, dunkelbrauner bis fast schwarzer Niederschlag erhalten wird.

2. Ferner durch Zusammenschmelzen von Halbschwefelkupfer (Kupfersulfür) = Cu_2S mit Schwefelblumen nicht über den Siedepunkt der letzteren nach der Gleichung:



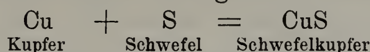
$$\underset{\text{Kupfersulfür}}{Cu_2S} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Kupfersulfid}}{2\,CuS}$$

3. Die gebräuchlichste Weise ist, metallisches Kupfer mit Schwefel unter Luftabschluss in Flammenöfen zu erhitzen, wie bei der Darstellung des Kupfervitriols angegeben ist, wodurch man Halbschwefelkupfer erhält, welches dann, wie unter 2. angegeben, in Einfachschwefelkupfer verwandelt wird.

4. In einem grösseren Steinzeugtiegel wird Schwefel geschmolzen, dann bis zum Sieden erhitzt und feine, blanke Kupferfeile allmählich und so lange eingetragen, als sie mit schön rotem Licht verbrennt. Nun erhitzt man so stark, dass der noch vorhandene, überschüssige Schwefel ver-

[1]) Leuchtkugeln müssen zuerst gut getrocknet und dann erst angefeuert werden, da das Mehlpulver sonst wegen des entweichenden Ammoniaks abblättert.

dampft. Die nach dem Erkalten poröse, spröde, schwarze Masse wird sofort gepulvert und in wohlverschlossenen Glasgefässen aufbewahrt:



$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS}$$

Dem natürlich vorkommenden Kupferindig in der tiefblauen Farbe gleichend, erhält man es auch auf folgende Weise:

Man fällt aus einer siedenden Auflösung von Kupfervitriol durch Zink metallisches Kupfer in fein verteiltem Zustand, wäscht es gut aus, trocknet es, mischt dann $2\frac{1}{2}$ Teile davon mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Schwefelblumen in einem Tiegel und erhitzt nur so weit, dass der überschüssige Schwefel nicht abbrennt, sondern sublimiert; hat das Gemenge eine trockene, sandige Beschaffenheit angenommen, so ist das Präparat fertig.

Eigenschaften. Das Schwefelkupfer ist in der Hitze nicht sehr beständig, beim Erhitzen verliert es einen Teil seines Schwefels und geht in Halbschwefelkupfer über. Unter dem Polierstahl nimmt das Präparat ein schön glänzendes stahlblaues Aussehen an. Mit Oel und Firnis abgerieben, gibt es ein schönes Veilchenblau, weshalb es auch Oelblau genannt wird.

Löslichkeit. In Wasser ist es unlöslich, in heisser Salpetersäure löst es sich unter Schwefelabscheidung, heisse konzentrierte Salzsäure löst es nur schwierig zu Chlorür, siedende verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an, dagegen ist es in Lösungen von Cyankalium und von doppeltkohlensauren Alkalien löslich.

Prüfung. Es sei von tiefblauer bis schwarzer Farbe. Man stellt sich das Präparat am einfachsten wie oben unter 4. angegeben, selbst her.

Anwendung. In der Färberei in beschränkter Weise; in der Feuerwerkerei dient es zur Bereitung farbiger Flammen. Als Beispiel seien folgende Vorschriften nach Pirker angeführt:

Sterne
Grün ins Blaue stechend

Barytsalpeter	51	Teile
Kalomel	36	"
Schellack	13	"
Schwefelkupfer	1	"
chlorsaures Kali	28	"

zum Formen ist Spiritus zu nehmen

Purpurrot für Sterne

Strontiansalpeter	22	Teile
Kalomel	8	"
Dextrin	1	"
Schellack	3	"
Schwefelkupfer	2	"
Schwefel	5	"
Kienruss	0,5	"
chlorsaures Kali	9	"

Violett für Sterne, Lichter und bengalische Feuer

Kaliumchlorat	40	Teile
Strontiansalpeter	20	"
Schwefelkupfer	20	"
Kalomel	8	"
Salpeter	30	"
Schwefel	12	"
Kohle	6	"

Bergblau.

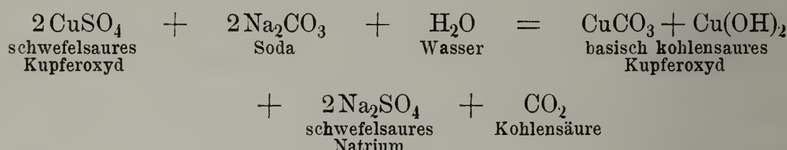
Bremerblau.

Formel = ($2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$). Molekulargewicht = 344.

Vorkommen und Darstellung. Das Bergblau ist gemahlenes, natürlich vorkommendes, basisch kohlensaures Kupferoxyd (Kupferlasur, Azurit) oder ein durch Fällen künstlich dargestelltes Kupfersalz.

Die Kupferlasur ($2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$) besitzt eine blaue bis schwarzblaue Farbe und krystallisiert bald in schiefen rhombischen Prismen, bald tritt sie in kugeligen Ausbildungen, bald erdig auf. Sie findet sich hauptsächlich in Sibirien und England und kommt mit einem anderen kohlensauren Kupferoxydmineral, dem Malachit ($CuCO_3 + Cu(OH)_2$), welches grün von Farbe ist und ähnliche Ausbildungen wie die Lasur besitzt, meist zusammen vor.

Ein neutrales kohlensaures Kupferoxyd $CuCO_3$ ist als solches nicht bekannt. Es existieren nur verschiedene basische Salze. Künstlich wird das dem Malachit entsprechende Salz dargestellt, indem man eine kalte konzentrierte Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer kalten konzentrierten Sodalösung vermischt und den entsprechenden Niederschlag auf Filtern sammelt, auswäscht und trocknet. Die doppelte Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{schwefelsaures Kupferoxyd}}{2\,CuSO_4} + \underset{\text{Soda}}{2\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{basisch kohlensaures Kupferoxyd}}{CuCO_3 + Cu(OH)_2}$$

$$+ \underset{\text{schwefelsaures Natrium}}{2\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Es bildet beim Entstehen ein voluminöses, blaues Pulver, das nach dem Auswaschen grössere Dichtigkeit und eine grüne Farbe annimmt, in welcher Form es sich übrigens beim Fällen mit den heissen, eben genannten Lösungen direkt ausscheidet.

Aus basischem kohlensaurem Kupferoxyd besteht auch der auf Kupfer, Metallen und Bronzen durch Einwirkung feuchter Luft und der in ihr enthaltenen Kohlensäure sich bildende grüne Belag (Patina; edler Grünspan, aerugo nobilis, Edelrost).

Das künstliche Bergblau als Farbe wird im grossen durch Fällen heisser Kupfervitriollösung mit Aetzkalilauge, Sammeln des Grünniederschlags und Vermischen desselben mit einer kohlensaures Kali enthaltenden Aetzkalilauge, Eingiessen der Masse in viel Wasser, sorgfältiges Auswässern, Abfiltrieren auf Leintüchern und Abpressen der Flüssigkeit gewonnen. Auf die Herstellungsverfahren von Pelouze, Payen und anderer sei verwiesen[1]). Wegen dieser Herstellungsweise findet sich ab und zu auch der Name Kalikupfer für Bergblau.

Anwendung. Als Anstrichfarbe, auch als Oelfarbe; letztere geht jedoch infolge Bildung von ölsaurem Kupfer innerhalb ca. 24 Stunden in Grün über.

In der Feuerwerkerei dient es zur Herstellung blauer Flammen und zwar verwendet man es gerne mit schwefelsaurem Kupferoxyd zusammen, um letzterem die Eigenschaft, rötlich umsäumte Flamme zu liefern, zu nehmen.

Das als Farbe unter dem Namen „Neuwiedergrün“, Bremerblau und Bergblau im Handel zu habende künstliche Präparat enthält häufig Leim, aber auch Gips, Schwerspat, Kreide und ähnliche zur Erzielung von Nuancen geeignete Körper. Ein solches Präparat verwende man nicht, sondern man

---

[1]) Muspratt, S. 2197 u. 2198.

verschaffe sich das in Krystallen vorkommende, natürliche Mineral, oder nehme als Ersatz das künstlich dargestellte, dem Malachit entsprechende, reine, basisch kohlensaure Kupferoxyd ($CuCO_3 + Cu(OH)_2$). Die Art der Verwendung sei durch folgende Vorschriften veranschaulicht:

Helleres Blau als Leuchtfeuer[1]):

chlorsaures Kali	25	Teile
Salpeter	50	„
basisch kohlensaures Kupferoxyd	12	„
Schwefel	16	„
Kohle	12	„

	Dunkelazurblau[2]):		Violett:	
chlorsaures Kali	30	Teile	50	Teile
basisch kohlensaures Kupfer	12	„	12	„
Schwefel	12	„	20	„
Kalomel	3	„	—	„
Zucker	4	„	—	„
Kohle	—	„	10	„
Strontiumnitrat	—	„	10	„

Blau, bengalisches Feuer[3]):

Bergblau	4	Teile
schwefelsaures Kupferoxydammoniak	4	„
Salpeter	$^1/_2$	„
Schwefel	$^3/_4$	„
Schellack	1	„
chlorsaures Kali	10	„

Kupferchlorid.

Cuprum bichloratum crystallisatum. Doppelchlorkupfer.
Formel = $CuCl_2 + 2H_2O$. Molekulargewicht: 170,5.

Darstellung und Eigenschaften. Kupferoxyd wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Hierbei scheidet sich das wasserhaltige Salz $CuCl_2 + 2H_2O$ in smaragdgrünen Prismen oder Nadeln aus: $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$. Ausserdem kann das Kupferchlorid noch durch Lösen von metallischem Kupfer in Königswasser (3 Teile Salz- und 1 Teil Salpetersäure), vollständiges Eindampfen, Auflösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser und Verfahren wie oben, hergestellt werden.

Löslichkeit. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Die Krystalle sind zerfliesslich. Die konzentrierte wässerige Lösung (1 : 1) besitzt wie das krystallwasserhaltige Kupferchlorid eine grüne Farbe; setzt man dieser Lösung noch einige Teile Wasser (etwa bis zu 4 Teilen) zu, so wird die Lösung hellblau. Letztere färbt sich dann beim Vermischen mit Salzsäure gelb, eine Färbung, wie sie das wasserfreie Chlorid besitzt.

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das Salz im Krystallwasser, verliert bei weiterem Erhitzen sein Krystallwasser und geht bei einer Temperatur von über 300° in das gelbe, wasserfreie Salz über. Erhitzt man weiter, so entweicht ein Teil des Chlors und es bildet sich Kupferchlorür:



$$\underset{\text{Kupferchlorid}}{2CuCl_2} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

[1]) u. [2]) Eschenbacher (Feuerwerkerei).
[3]) Pirker, Kunstfeuerwerkerei.

Mit Ammoniak bildet es Doppelsalz.

Prüfung wie Kupfersulfat. Ausserdem ist auf Schwefelsäure zu prüfen vermittelst Chlorbaryums, wie bei Salpeter angegeben. Die wässerige und alkoholische Lösung sei vollkommen klar beim chemisch reinen, die wässerige Lösung sei ziemlich klar beim Präparat für technische Zwecke.

Anwendung. In der chemischen Analyse; als sogenannte sympathetische Tinte, indem damit auf Papier gebrachte Schriftzüge unsichtbar sind, beim Erwärmen aber gelb erscheinen. Ferner zur Bildung von Anilinschwarz (auch als Wäschezeichnungsmittel), sowie zur Erzeugung grüner Weingeistflammen und in der Arzneikunde.

In der Feuerwerkerei wird das feinst zerriebene, wasserfreie, gelbbraune Salz benützt zur Erzeugung intensiv grüner und auch blauer Flammen, insbesondere zu Sätzen für bengalische Zündhölzer.

Sätze für bengalische Zündhölzer nach Eschenbacher:

	Hellblau	Dunkelblau
chlorsaures Kali .	10 Teile	10 Teile
Kalisalpeter . . .	10 „	10 „
Kupferchlorid . .	5 „	8 „
Schwefel	4 „	7 „
Schellacklösung . .	6 „	6 „

Die Sätze entwickeln schweflige Säure und sollten im Zimmer nicht abgebrannt werden!

Handelssorten. Chemisch reines Kupferchlorid und das stark schwefelsaures Salz enthaltende Präparat für technische Zwecke. Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Von anderen Kupfersalzen kommen für die Pyrotechnik zur Herstellung blaubrennender Flammen noch in Betracht das basisch essigsaure Kupfer (Grünspan) oder der krystallisierte Grünspan des Handels, ferner phosphorsaures Kupfer und arseniksaures Kupfer (das Scheelesche Grün). Da die Verwendung dieser Präparate von ganz untergeordneter Bedeutung ist, und man sie gänzlich vermissen kann, so sei hiermit nur der Vollständigkeit halber darauf hingewiesen.

Allgemeines über die Verwendung der Kupferverbindungen zu Farbenfeuern. Grüne Farben geben die Verbindungen des Kupfers, wenn die Sätze krystallwasserhaltige Körper enthalten und nur bei niederen Temperaturen. Da die Flammen aber nicht reflektieren, so sind sie nicht gut zur Herstellung grüner Flammen geeignet. Zu grünen Weingeistflammen, Flammen, die überhaupt keine Reflexe liefern, kann man das Kupferchlorid verwenden, die Färbekraft wird erhöht, wenn man dem Weingeist so viel Wasser beimischt, als er eben noch, um zu brennen, vertragen kann. Während man zur Erzeugung grüner Flammen auf die Kupferverbindungen nicht angewiesen ist, gibt es für die Herstellung blauer Leuchtsätze überhaupt keinen anderen Körper. Die Sätze müssen aber krystallwasserfreie Beimischungen haben, sonst brennen sie grün, auch muss die Verbrennungstemperatur der Sätze hoch genug sein. Ist letzteres nicht der Fall, so brennen solche Sätze leicht rot. Die Neigung, mit rotem Saum zu brennen, haben verschiedene blaue Flammen. Sämtliche Sätze mit Kupfer, gleichgültig ob sie dasselbe als Metalloxyd oder Salz enthalten, brennen rasch ab. Die Erzielung rein blauer Flammen ist zu regulieren durch den Zusatz von chlorsaurem Kali. Zusatz von Schwefelantimon, sowie von Kohle wirkt nachteilig auf die

Farbe der Flammen, muss aber doch ab und zu gemacht werden. Ausser den genannten Kupferverbindungen eignet sich auch das Kupferoxyd.

Winkelblech empfiehlt folgenden Satz:

zu Flammen:		zu Sternen:	
Salpeter	24 Teile	chlorsaures Kali .	20 Teile
chlorsaures Kali .	18 „	Kupferoxyd . . .	14 „
Kupferoxyd . . .	16 „	Schwefel	12 „
Schwefel	14 „	Mastix	1 „

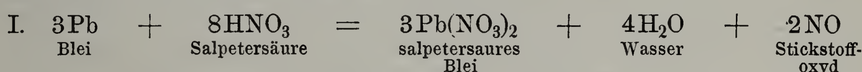
11. Bleiverbindungen.

Bleisalpeter.

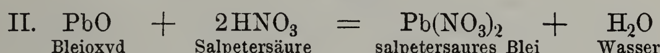
Plumbum nitricum. Salpetersaures Blei. Neutrales salpetersaures Bleioxyd. Bleinitrat.

Formel = $Pb(NO_3)_2$. Molekulargewicht = 330.

Darstellung. Löst man Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung ein, so krystallisiert das salpetersaure Blei in wasserfreien Oktaëdern aus. Den chemischen Prozess lassen nachstehende Gleichungen genauer verfolgen:



$$\text{I.}\quad \underset{\text{Blei}}{3Pb} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{salpetersaures Blei}}{3Pb(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO}$$



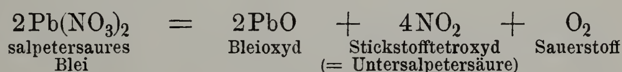
$$\text{II.}\quad \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{salpetersaures Blei}}{Pb(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Im grossen stellt man es dar, indem man fein präparierte Bleiglätte oder kohlensaures Blei so lange unter Umrühren in verdünnte Salpetersäure einträgt, als noch Lösung erfolgt, erhitzt dann die Lösung in Bleikesseln vermittelst Dampfes zum Kochen, gibt Salpetersäure bis zur sauren Reaktion zu, lässt klären und hebert die geklärte Lösung in Gefässe von Steingut über, in welchen man es auskrystallisieren lässt.

Eigenschaften. Der Bleisalpeter krystallisiert sehr leicht und liefert schöne regelmässige Oktaëderkrystalle, die mit dem Barytsalpeter isomorph[1]) sind.

Löslichkeit. 100 Teile Wasser lösen bei 0° ca. 38 Teile, bei 10° ca. 48 Teile, bei 100° ca. 140 Teile.

Schmelzpunkt. Das Salz schmilzt und dekrepitiert beim Erhitzen auf Rotglut und zerfällt dann in Bleioxyd, Stickstofftetroxyd und Sauerstoff nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{salpetersaures Blei}}{2Pb(NO_3)_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO} + \underset{\text{Stickstofftetroxyd (= Untersalpetersäure)}}{4NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Prüfung. Ist das Salz rein, so muss es sich vollkommen klar in destilliertem Wasser lösen. Fällt man aus der Lösung das Blei als schwefelsaures Blei aus und filtriert vom Niederschlag ab, so darf das klare Filtrat, auf Platinblech verdunstet, keinen festen Rückstand hinterlassen. Ferner darf sich das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak nicht bläulich (Prüfung auf Kupfer) und mit Rhodankalium nicht rot (Prüfung auf Eisen) färben.

---

[1]) isomorph = gleichgestaltet, gleichartig.

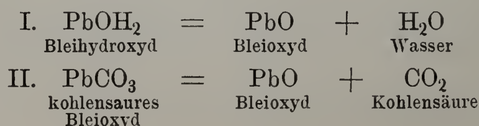
Die *quantitative Prüfung* erfolgt nach den Regeln der quantitativen Analyse, sie wird jedoch nicht vorgenommen, da man das Salz leicht chemisch rein bekommt und es nicht, wie der Salpeter, nach Prozenten an reiner Substanz gehandelt wird.

Anwendung. In der Färberei, zum Zeugdruck, als Oxydationsmittel, zur Darstellung von Maler- und Lackfarben, in der *Pulver-, bezw. Sprengstofffabrikation* wurde es nur versuchsweise verwendet. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ist der Bleisalpeter aber hier nicht zu gebrauchen, in England ist sogar seine Verwendung für Explosivstoffe gesetzlich verboten! In der *Kunstfeuerwerkerei* gebraucht man ihn ebenfalls nur in wenigen Fällen. So wird z. B. das sogenannte jagd- oder bilderglimmende Papier, das mit Schiessbildern bedruckt ist, an den entsprechenden Stellen mit einer dünnen kali- oder bleisalpeterhaltigen Gummilösung bestrichen. Soll an bestimmten Stellen ein Knallen erfolgen, so wird dorten mit dünnem Gummischleim eine nadelkopfgrosse Menge Knallquecksilber oder Knallsilber angebracht. Den *Buntfeuersätzen* erteilt er eine schöne bläulichweisse Flamme, seine Beimischung geschieht aber nur bei kräftig brennenden Sätzen, die in der Regel auch Schwefelantimon enthalten. Auch zur Herstellung von *Zündlunten*, von denen man nur ein Glimmen verlangt, wird er benützt. Die Bereitung solcher Lunten ist S. 24 beschrieben. Ausgedehnte Verwendung findet er noch, aber mehr indirekt, in der *Zündholzfabrikation*, und zwar vorzugsweise zur Bereitung der sogenannten Salonhölzchen, bei denen anstatt Schwefel, Paraffin die Entzündung des Holzes vermittelt. Die Zündmassen dieser Hölzer werden hauptsächlich durch Abbrennen von Mennige mit Salpetersäure bereitet. Hierbei bildet er sich neben dem Bleisuperoxyd als Nebenprodukt. Seine Menge darf aber nicht zu gross werden, sonst misslingt die Zündmasse. Dies wird durch Verwendung zu grosser Mengen Salpetersäure zum Abbrennen der Mennige herbeigeführt. Aus den Zündholzköpfen wittert dann ausserdem Bleinitrat aus, die Masse entmischt sich und die Zündhölzer sind nicht mehr zu gebrauchen.

Bleioxyd.

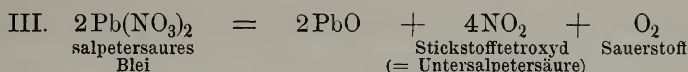
Bleiglätte. Massikot. Littargyrum. Plumbum oxydatum.
Formel = PbO. Molekulargewicht = 222,4.

Darstellung. Das Bleioxyd entsteht, wenn metallisches Blei an der Luft in besonderen Oefen geglüht wird, als ein gelbes, feines Pulver, sogenanntes Massikot, oder wenn die Hitze sich bis zur Schmelztemperatur des Bleioxydes steigert, als gelbrote krystallinische Masse, welche zu Pulver zerrieben die Bleiglätte (oder seltener auch Silberglätte genannt) darstellt. Auch auf nassem Wege lässt es sich erhalten, wenn man durch Fällen von Bleisalzlösungen mit Alkalihydrat das Bleihydroxyd herstellt und letzteres glüht. Auch durch Glühen von salpetersaurem und kohlensaurem Blei lässt es sich erhalten. Letztere Darstellungsmethoden verlaufen nach folgenden drei Gleichungen:



I. $\underset{\text{Bleihydroxyd}}{PbOH_2} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$

II. $\underset{\text{kohlensaures Bleioxyd}}{PbCO_3} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$



Eigenschaften. Das Bleioxyd verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser in basisch-kohlensaures Salz. Hieraus folgt, dass dasselbe in gut verschlossenen Glasgefässen aufzubewahren ist.

Löslichkeit. In Wasser ist es nahezu unlöslich, löslich in Aetzkalilaugen. Von Säuren wird es leicht unter Bildung der entsprechenden Salze zersetzt (vergl. Bleisalpeter S. 85). Erhitzt man es, so schmilzt es zu einem Glas (sogenanntes Bleiglas) von mehr oder weniger gelber bis roter Farbe. Das spezifische Gewicht ist 9,2—9,5, die gelbe Glätte krystallisiert rhombisch, die mehr rote in tetragonalen Krystallen.

Das Bleioxyd wirkt ähnlich, wie andere starke Basen auf die Fette ein, im Gegensatz zu den Alkaliverseifungen (den Seifen) nennt man die Bleioxydverseifungen Pflaster (Bleipflaster).

Prüfung. a) Des reinen Präparates[1]).

Auf Kohlensäure, Kupfer, Thonerde und metallisches Blei etc.

2 g werden im Reagensglas mit 5 ccm destilliertem Wasser übergossen, alsdann nach und nach Essigsäure im Ueberschuss zugefügt (Gasentwickelung beweist die Gegenwart von Kohlensäure). Die so erhaltene Lösung soll klar sein, oder nur wenig Trübung und keinen erheblichen Bodensatz zeigen. Nun fällt man die essigsaure Lösung mit Schwefelsäure vollkommen aus, und filtriert vom gebildeten, schwefelsauren Blei ab. Das klare Filtrat mit Ammoniak übersättigt, darf keine weisslichen Flocken (Thonerde), noch eine blaue Färbung (Kupfer) entstehen lassen. Oxalsaures Ammon darf in dem Filtrat keine oder nur eine geringe weisse Trübung (Kalkverbindungen) hervorrufen.

Auf Salpetersäure. Die essigsaure Lösung wird mit Indigolösung versetzt; auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure darf die blaue Farbe nicht verschwinden.

Auf Chlor. Eine salpetersaure Lösung 1:30 darf auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert werden. (Trübung oder käsiger Niederschlag beweist das Vorhandensein geringerer oder grösserer Mengen von Chloriden.

b) Des technischen Präparates (präparierte Glätte).

1. 2 g der Bleiglätte dürfen beim Lösen in 6 g verdünnter Essigsäure und 6 g Wasser einen Bodensatz von nicht über 0,13 g, und wenn derselbe aus metallischem Blei (grauer Rückstand) besteht, nicht über 0,2 g geben. Ist der Rückstand stark bräunlich, so deutet dies auf Mennige.

2. Auf die anderen Körper wie oben unter a.

Als Verunreinigung des technischen Präparates sind zu nennen metallisches Blei, Mennige, Kupfer, kohlensaures Blei, und als Verfälschungen Schwerspat und Kreide.

Zur Feuerwerkerei verschafft man sich ein Präparat, das die unter b genannte Prüfung aushält.

Anwendung. Zur Bereitung von Pflastern, Kitten, Glasuren, zur

---

[1]) Krauch, Die Prüfung der Reagentien.

Bereitung von Bleiessig und Bleipflastern. In der Feuerwerkerei benützt man es als Beimischung zu Sätzen, um starkes Funkensprühen hervorzurufen, also zu Funkensätzen.

Handelssorten. Das englische Präparat Massikot, besonders für pharmaceutischen Gebrauch geeignet. Die deutsche präparierte Glätte für technische Zwecke und die nicht präparierte geschmolzene oder krystallinische Glätte. Besonders empfohlen wegen ihrer Reinheit wird die Kärnthner Glätte.

Mennige.

Rotes Bleioxyd. Minium. Plumbum oxydatum rubrum.
Formel = Pb_3O_4.

Darstellung. Aus metallischem Blei wird zunächst Massikot hergestellt. Durch oxydierendes Schmelzen in sogenannten Calciniröfen[1]) und weiteres oxydierendes Erhitzen des nass gemahlenen, geschlämmten und getrockneten Massikot in denselben oder in besonderen Oefen[2]). Hierdurch nimmt der Massikot noch 2 % Sauerstoff auf:



$$\underset{\text{Bleioxyd}}{6PbO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = 2Pb_3O_4 \text{ (Mennige)}$$

Die Mennige kann aber auch aus Bleisalzen dargestellt werden durch Glühen von kohlensaurem Blei mit 20 % Natronsalpeter bis zur Rotglut und Auslaugen der erkalteten Masse, ferner aus salpetersaurem Blei durch Erhitzen von 1 Molekül desselben mit 4 Molekülen Kornblei und Wasser bis auf 60—80°, wobei sich die Mennige nach Verlauf von mehreren Stunden als gelbe sandige Masse abscheidet.

Keines der Präparate entspricht aber genau der Formel Pb_3O_4.

Eigenschaften. Die Mennige bildet ein rotes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, vom spezifischen Gewicht 8,62—9,19. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkler, rosa, violett bis schwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Erhitzt man jedoch über 400°, so wird sie in Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt. Säuren zerlegen sie, z. B. Salpetersäure bildet unlösliches Bleisuperoxyd (PbO_2), welches sich abscheidet, und Bleioxyd (PbO), welches jedoch sofort zu salpetersaurem Blei gelöst wird.

Löslichkeit. In reinen Säuren ist demnach Mennige nur teilweise löslich, sie wird aber vollständig gelöst, wenn man eine organische Verbindung, z. B. Oxalsäure, hinzusetzt, da diese sich auf Kosten des Sauerstoffs der Mennige oxydiert und das so entstehende einfache Bleioxyd von der Säure gelöst wird. Konzentrierte Essigsäure macht insofern eine Ausnahme, indem sich Mennige darin löst; setzt man aber Wasser zu, so scheidet sich sofort Bleisuperoxyd ab. Alkalilauge verändert die Mennige nicht.

Prüfung. 1. Reine Mennige: 1 g soll sich in 2,5 g offizineller mit 3—4 g Wasser verdünnter Salpetersäure mit Zusatz von 0,5 g Oxalsäure unter Kohlensäureentwickelung (von der Zersetzung der Oxalsäure herrührend) bei gelindem Erwärmen vollkommen auflösen. Ein roter Rückstand kann aus Ziegelmehl, Bolus und ähnlichen Körpern bestehen. Auf Kalk, Thonerde,

---

[1]) u. [2]) Die eingehende Beschreibung solcher Oefen, der Mahlmühlen und Schlämmapparate finden Interessenten in Muspratts Encyclopädie. 4. Aufl. Bd. 1, S. 1664.

Eisen, Kupfer wird, wie beim Bleioxyd sub a) angegeben ist, geprüft, indem man zu diesem Zweck eine Probe mit verdünnter Salpetersäure kocht, filtriert, im Filtrat das Blei mit Schwefelsäure ausfällt und wie dorten angegeben, weiter verfährt. Mennige für technische Zwecke: Nach Frühling[1]) gilt es als zulässig, dass die für gröbere Zwecke (Kitte, Malfarben etc.) benützte Mennige bei der Behandlung mit Salpetersäure und Zucker etwa 10 % unlöslichen Rückstand hinterlassen darf, dagegen die für bessere Zwecke verwendete Mennige, z. B. für pharmaceutische Zwecke, nur etwa 1 % Rückstand hinterlassen soll. Die in der Feuerwerkerei gebrauchte Mennige möchte ich ebenfalls zur letzteren Gattung zählen.

Anwendung. Zu Glasuren, farblosen Gläsern, zu Kitten, zur Zündholzfabrikation, zur Darstellung von Bleisuperoxyd, zu Pflastern und als Anstrichfarben etc.

In der Feuerwerkerei dient Mennige häufig zur Herstellung bengalischer Flammen behufs Erzeugung eines wallenden, weissen Lichtes:

Bengalische Weissfeuer

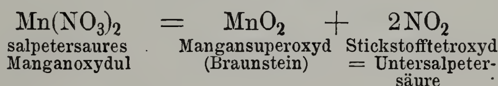
	Satz von Chartier	Satz von Pirker
Kalisalpeter . .	32 Teile	36 Teile
Schwefel . . .	8 „	12 „
Mennige . . .	11 „	11 „
Schwefelantimon	12 „	18 „

12. Manganverbindungen.

Braunstein.

Mangandioxyd. Mangansuperoxyd. Manganum peroxydatum. Pyrolusit.
Formel = MnO_2. Molekulargewicht = 87.

Vorkommen und Darstellung. Das Mangansuperoxyd oder der Braunstein kommt weit verbreitet in der Natur vor und wird in grossen Mengen bergmännisch gewonnen. Als Mineral wird der Braunstein auch Pyrolusit genannt und bildet eisenschwarze rhombische Prismen oder grobe, strahlig aussehende Massen. Er findet sich hauptsächlich bei Ihlefeld im Harz, bei Ilmenau in Thüringen, in Nassau und Hessen, aber auch in der spanischen Provinz Huelva, von wo aus er in grossen Massen exportiert wird. Das Mineral enthält stets noch Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure (Siliciumdioxyd), welche Verunreinigungen zusammen die „Gangart" bilden. Künstlich lässt er sich durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul ($Mn(NO_3)_2$) bei 150—160° darstellen, wobei sich Stickstofftetroxyd entwickelt. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

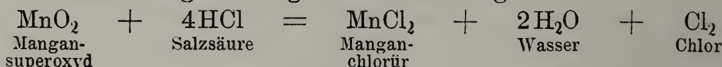
salpetersaures Manganoxydul — Mangansuperoxyd (Braunstein) — Stickstofftetroxyd = Untersalpetersäure

Wichtiger als dieses künstlich hergestellte Präparat ist der natürlich gewonnene Braunstein oder Pyrolusit. Ein künstliches Herstellungsverfahren, das in der chemischen Grossindustrie eine grosse Rolle spielt, soll jedoch hier noch kurz erwähnt werden, wenn dessen Beschreibung auch direkt nicht in den Rahmen des Buches passt:

---

[1]) Pharm. Zeitung 1889, S. 148.

In der Grossindustrie ist der Verbrauch an Braunstein zur Herstellung von Chlor und Chlorkalk sehr bedeutend und das Produkt immerhin, da auch Transportkosten hinzukommen, für die genannte Fabrikation teuer. Der Prozess bei der Chlorgewinnung verläuft wie folgt:

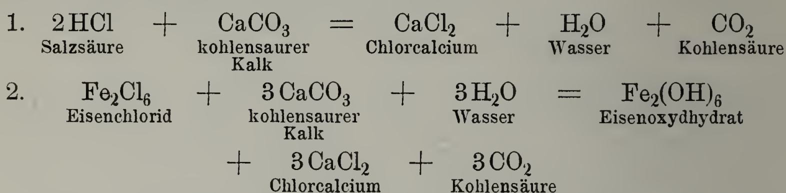


$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Mangan-chlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Aus den hierbei entstehenden Manganchlorürlaugen das Mangan wieder in einer für die Chlorentwickelung geeigneten Verbindung zurückzugewinnen, war das nächstliegende Streben der Fabrikanten. Von mehreren ausgearbeiteten Verfahren hat sich allein das Weldonsche Braunsteinregenerationsverfahren als in der Praxis verwertbar erwiesen.

Die bei der Chlorentwickelung entstehende Manganlauge enthält ausser dem Manganchlorür der Hauptsache nach noch freie Salzsäure und Eisenchlorid. Der Prozess der Wiedergewinnung verläuft nun wie folgt:

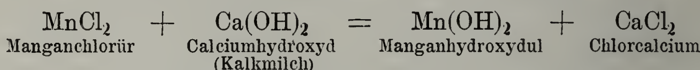
I. Neutralisation der Salzsäure und Abscheidung des Eisenchlorids als Eisenoxydhydrat mittels kohlensauren Kalkes:



1. $$\underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

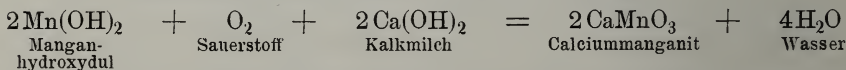
2. $$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{3\,CaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydhydrat}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{3\,CaCl_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3\,CO_2}$$

II. Die von obigem Reaktionsgemenge klar abgegossene, rosenrote, aus Manganchlorür und Chlorcalcium bestehende Lösung wird nun mit einer entsprechenden Menge Kalkmilch behandelt zur Einleitung folgenden Prozesses:



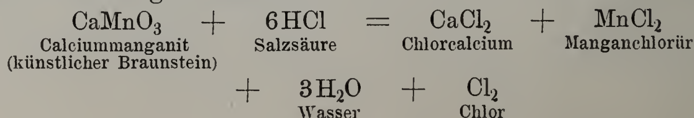
$$\underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd (Kalkmilch)}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Manganhydroxydul}}{Mn(OH)_2} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2}$$

III. Das hierbei entstehende Reaktionsgemenge, welches das Chlorcalcium in Lösung, das weisse Manganhydroxydul aber in fein verteiltem Zustande suspendiert und ebenso noch überschüssige Kalkmilch enthält, wird nun in hohen eisernen Cylindern gelüftet, in welche Luft eingepresst wird. Der Luftsauerstoff bewirkt nun folgende Umsetzung:



$$\underset{\text{Mangan-hydroxydul}}{2\,Mn(OH)_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} + \underset{\text{Kalkmilch}}{2\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciummanganit}}{2\,CaMnO_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Das Calciummanganit ist aber ein Doppelsalz von Mangansuperoxyd und Calciumoxyd. In der Mischung sinkt diese Verbindung als breiige Masse zu Boden die Manganschlamm, künstlicher Braunstein, oder Weldonschlamm genannt wird. In diesem Zustand wird sie belassen und dient direkt zur Chlorgewinnung, nur braucht man eine grössere Menge an Salzsäure, als bei Verwendung des Mangansuperoxyds für sich, was aber wegen der grossen Billigkeit der Salzsäure nicht von Bedeutung ist. Der chemische Prozess verläuft folgendermassen:



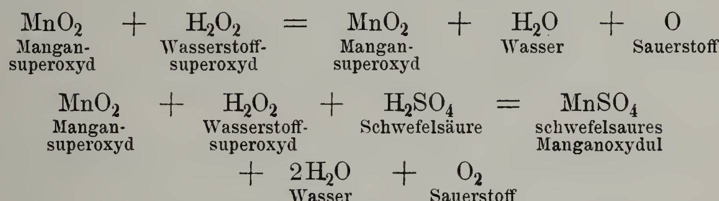
$$\underset{\text{Calciummanganit (künstlicher Braunstein)}}{CaMnO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Eigenschaften. Der Braunstein oder das Mangansuperoxyd ist ein schwarzes, mikrokrystallinisches Pulver, welches sich mit Wasserstoff bei höherer Temperatur zu Oxydul reduziert und das bei gelindem Glühen (ca. 230°) unter Verlust von Sauerstoff (3%) erst in Oxyd und bei stärkerem Glühen unter weiterem Sauerstoffverlust (12%) in Oxyduloxyd ($3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O$) und erst in der Weissglühhitze in Oxydul übergeht. Der Braunstein ist ein guter Leiter für die Elektricität und wird in Berührung mit Metallen negativ elektrisch.

Wie der Braunstein von Salzsäure zersetzt wird, haben wir bei der Erwähnung der Chlorbereitung oben gesehen. Verdünnte Schwefel- und Salpetersäure lösen für sich allein wenig Braunstein auf, dagegen gelingt dies leicht, wenn man organische Substanzen, wie Zucker, Oxalsäure etc. zusetzt. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt er Sauerstoff. Oxalsäurelösung, sowie sauer oxalsaures Kalium lösen den Braunstein schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlensäureentwickelung auf.

Mit Aetzkali bei Luftabschluss geschmolzen, entsteht Mangansäure und Oxyd.

Wasserstoffsuperoxyd zersetzt der Braunstein, ohne selbst verändert zu werden, in neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen unter Entwickelung von Sauerstoff, bei Gegenwart von Säuren geben aber beide Sauerstoff ab:



Erhitzt man Braunstein mit Natriumsalpeter, so entsteht mangansaures Natrium.

Prüfung und Wertbestimmung. Da der Braunstein des Handels nicht reines Mangansuperoxyd (MnO_2), sondern als Pyrolusit auch Gangart enthält, so hängt der Wert des Braunsteins lediglich von seinem Gehalt an Mangansuperoxyd ab. Guter Braunstein stellt ein stahlgraues Pulver dar und enthält ca. 90% MnO_2. Der Braunstein wird daher auf Grund quantitativer Ermittelung des Gehalts an MnO_2 gehandelt. Als zuverlässige Methoden gelten die von Bunsen, Fresenius und Will und die von Lunge. Die Lungesche Methode ist vom Verein deutscher Sodafabrikanten als allgemein gültig angenommen. Letztere Methode sei daher in folgendem beschrieben, bezüglich der anderen genannten Methoden muss auf die Litteratur (Fresenius, chem. Analyse, Boeckmann, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 3. Aufl. Bd. 1, S. 440 u. ff.) verwiesen werden.

Bestimmung des Mangansuperoxydgehaltes (MnO_2) nach Lunge.

a) Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Kautschukventil versehenen Auflösungskolben, setzt hierzu 75 ccm (in 3 Pipettenfüllungen à 25 ccm) einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in 1 l Wasser, deren Titer mit derselben 25 ccm-Pipette gegenüber einer

Halbnormalchamäleon (Kaliumpermanganat)lösung an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschliesst dann den Kolben mit seinem Ventilstopfen und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des nun folgenden Erkaltens muss das Ventil gut schliessen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit ca. 200 ccm luftfreiem Wasser und titriert mit der Chamäleonlösung bis zur Schwachrosafärbung. Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Rest entspricht jeder Kubikcentimeter 0,02175 g oder 2 % MnO_2.

b) Ein ganz vorzügliches Verfahren, das sehr rasch auszuführen ist, ist das gasvolumetrische. Zu diesem Zwecke kann man jedes Azometer, Nitrometer oder Gasvolumeter benützen, doch möchte ich das Lungesche Gasvolumeter mit dem Reduktionsrohr, wie es in einem besonderen Kapitel eingehend beschrieben ist, hierfür besonders empfehlen. Anstatt des Zersetzungsgefässes ist jedoch der Apparat mit einem Anhängfläschchen zu versehen[1]), dessen Einrichtung ebenda beschrieben ist.

Ausser diesen Untersuchungen bestimmt man in der Technik noch den etwaigen Gehalt an Kohlensäure und die zur Zersetzung des Braunsteins notwendige Menge Salzsäure. Wer sich für diese Untersuchung interessiert, der schlage in der betreffenden Litteratur nach, z. B. in Lunges Taschenbuch für die Sodafabrikation, oder Boeckmann, Chemische Untersuchungsmethoden Bd. 1.

Dem Pyrotechniker kann die Gehaltsbestimmung, bezw. die Angabe des Prozentgehaltes an MnO_2 genügen, oder er kann nach folgenden Versuchen urteilen:

Mit dem Braunstein lasse sich z. B. auf einer Porzellanbiskuitplatte ein grauschwarzer, nicht aber ein brauner Strich erzielen. Beim Uebergiessen mit Salpetersäure brause er nicht auf. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure soll nur ein unbedeutender Rückstand bleiben.

Braunstein, welcher einer Behandlung mit chlorsaurem Kali ausgesetzt werden soll (z. B. für die Sauerstoffentwickelung, oder bei der Bereitung von Feuerwerksmischungen) ist vorher auf eine Beimischung von Kohle oder Schwefel zu untersuchen: Man erhitzt 0,1 Braunstein mit 0,1 Kaliumchlorat: Bei Gegenwart genannter Körper tritt eine Detonation ein, im anderen Fall findet eine solche nicht statt.

Anwendung. Zur Darstellung von Chlorgas, zur Gewinnung von Sauerstoff, zur Abscheidung von Brom aus den Mutterlaugen der Stassfurter Kalisalze, des Jods aus dem sogenannten Kelp., zum Färben und Entfärben des Glases, zur Bereitung der übermangansauren Kalis, und in der Zündholzfabrikation. In der Feuerwerkerei gründet sich seine Verwendung auf eine der oben angegebenen Reaktionen, nämlich in der Glühhitze einen Teil seines Sauerstoffs abzugeben. Die Sätze werden daher sehr kräftig; ausserdem aber verbrennen sie mit sehr hellem Licht. Man verwendet ihn auch zu Treibsätzen zur Erzeugung dickstrahliger roter Funken, z. B. nach Pirker:

58—60 Teile Mehlpulver
50—60 „ Braunstein (in der Grösse von Griessmehl)
4 „ feinst gepulverte Buchenkohle.

[1]) Lunges Taschenbuch für Sodafabrikation, S. 159 u. ff.

13. Einige seltener gebrauchte Verbindungen.

In der Feuerwerkerei werden nun noch einige anorganisch chemische Präparate ab und zu gebraucht, deren Verwendung aber entweder nicht vorteilhaft, kostspielig ist, oder aus sonst einem Grund in der Praxis verhältnismässig selten vorkommt, so dass es den Rahmen des Buches überschreiten würde, wollte man ihnen dieselbe Beschreibung widmen. Eine kurze Erwähnung der einzelnen Präparate nebst Angabe ihrer Verwendungsart dürfte somit genügen:

Die Verbindungen des Lithiums bewirken eine prachtvoll karmoisinrote Flammenfärbung der Weingeistflamme, in den Sätzen ist jedoch die Wirkung nicht so, als wie sich nach der Färbung in der Weingeistflamme oder in entleuchteten Gasflammen (Bunsenflammen) etc. erwarten lässt. Ihrer ausgedehnteren Anwendung steht aber überdies ein verhältnismässig teurer Preis, andererseits aber die leichte Zerfliesslichkeit derjenigen Lithiumsalze im Wege, die hauptsächlich in Betracht kämen, so des Chlorlithiums und des Lithiumnitrats. Ein gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindliches Salz ist nun zwar das kohlensaure Lithium (Lithiumkarbonat), doch verbindet dieses Salz mit der vorteilhaften Eigenschaft (Luftbeständigkeit) den Nachteil, dass es in der Hitze nur schwer flüchtig ist und deshalb die Eigenschaft des Lithiums, die Flammen prächtig karmoisinrot zu färben, gerade bei diesem Präparat selbst dann nicht voll zur Geltung kommt, wenn man es, wie überhaupt erforderlich, schnell brennenden und grosse Hitze entwickelnden Sätzen beimischt. Kalisalze, wie Salpeter, sind übrigens bei den Salzmischungen zu vermeiden, da die Färbung leicht durch letztere verdeckt wird.

Das Lithium ist ein Alkalimetall. Seine Verbindungen kommen in vielen Mineralien: Petalit, Lepidolith, Thyphillin, sowie in vielen Mineralquellen vor.

Was von den Lithiumsalzen gesagt ist, gilt auch für die Calciumverbindungen. Diese färben die Flammen rosenrot bis ziegelrot. Die eigentlich brauchbarsten (Chlorcalcium und Calciumnitrat) sind zu zerfliesslich, der Gips (Calciumsulfat) und der kohlensaure Kalk (Calciumkarbonat) sind zu schwer flüchtig. Letztere beiden Körper finden aber doch in kräftigen Salzmischungen Anwendung, ersteres als gebrannter Gips (gut verschlossen aufzubewahren), letzteres stellt man sich durch feinstes Pulverisieren von reinen Marmorstücken selbst her.

Die Salze des Nickelmetalls finden ebenfalls nur beschränkte Anwendung und zwar zu farbigem Feuer. Sie zeichnen sich ebenfalls durch die ungünstige Eigenschaft der leichten Zerfliesslichkeit an der Luft aus. Zur Verwendung kommt das salpetersaure Nickel (Nickelnitrat), welches leicht zerfliessliche, smaragdgrüne, säulenförmige Krystalle darstellt.

Zu erwähnen ist noch das sogenannte Nickelglas, welches eigentlich eine Mischung von Nickelnitrat mit Borax ist und durch Zusammenschmelzen von Nickelnitrat mit entwässertem Borax im hessischen Tiegel erhalten wird.

Selbstverständlich ist es, und dies trifft auch für die Lithiumsalze zu, dass, wenn solche leicht zerfliessliche Präparate zur Verwendung kommen, sie sehr scharf getrocknet und die Feuerwerkssätze erst kurz vor ihrer Verwendung zubereitet werden müssen.

Dem Nickelmetall chemisch ähnlich ist das Kobaltmetall. Auch dessen Verbindungen sind in der Feuerwerkerei selten benützte Präparate zur Herstellung von Farbenfeuern. Mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindung, des Kobaltsulfats, sind sie ebenfalls leicht zerfliesslich.

Etwas häufiger als die bis jetzt genannten Körper werden benützt:

Das schwefelsaure Zinkoxyd (Zinkvitriol, Zincum sulfuricum, $ZnSO_4$); dasselbe stellt luftbeständige, farblose, rhombische Prismen dar, und ist im Handel genügend rein zu haben. Das Präparat erteilt den Feuerwerkssätzen ein blendend weisses Licht, muss aber, ehe es den Sätzen beigemischt wird, durch vorsichtiges Erhitzen in geeigneten Schalen bis zu dem Punkte, wo die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist, von seinem Krystallwasser befreit werden.

Auch zwei Verbindungen des Wismuts sind noch zu erwähnen. Das salpetersaure Wismut $Bi(NO_3)_3$, welches grosse Krystalle oder ein weisses Pulver darstellt, sowie das gelbe Wismutoxyd Bi_2O_3. Beide Präparate sind luftbeständig. Sie tauchen hin und wieder in Rezepten für die Herstellung farbiger Sätze auf.

Noch zwei Verbindungen sind zu nennen, welche in der Feuerwerkerei prächtige Effekte erzeugen, es sind dies das Schwefelkadmium und das chlorsaure Thallium.

Schwefelkadmium = CdS ist als Brillantgelb, jaune brillant, als tiefgelb gefärbtes Pulver im Handel zu haben.

Der Thalliumsatz ist kostspielig und wird in der Praxis kaum benützt werden:

Satz von Uhden[1]) weisses Leuchtfeuer mit blau gesäumter Flamme

Kalisalpeter	20 Teile
Schwefel	5 „
Schwefelkadmium	4 „
feine Kohle	1 „

Crooks Satz für grüne Flammen

chlorsaures Thallium	8 Teile
Kalomel	2 „
Harz	1 „

14. Metalle.

Aluminium.

Aluminiummetall.

Symbol = Al. Atomgewicht = 27, dreiwertig.

Vorkommen. In der Natur eines der weitverbreitetsten Metalle; kommt nicht gediegen, sondern nur in Verbindungen vor (Thonerde und ihre Verbindungen, in sehr vielen Mineralien, Edelsteinen, wie Korund, Rubin, Saphir).

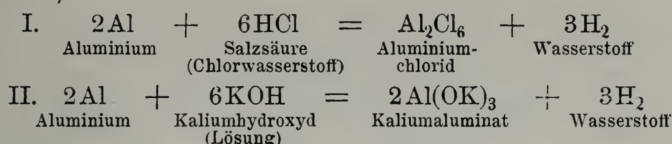
Darstellung. 1. Durch Glühen von Aluminiumchlorid, oder von Chloraluminium—Chlornatrium (einem Doppelsalz mit ersterem) mit metallischem Natrium.

2. Auf elektrochemischem Wege im grossen.

Eigenschaften im allgemeinen. Das Aluminium ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall, das nur ein spez. Gew. von 2,583 hat. Es ist dehnbar und lässt sich daher zu Draht und dünnen Blechen verarbeiten. In der Rotglut schmilzt es, verflüchtigt sich aber nicht. Gegen

[1]) v. E. Meyer, Explosivkörper und Feuerwerkerei in Bolleys Handbuch, 1874.

Einflüsse der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig, in höherer Temperatur oxydiert es sich nur schwer. Es zersetzt das Wasser nur, wenn es zu ganz dünnen Folien ausgewalzt ist (sogenanntes Blattaluminium). Verdünnte Salzsäure löst es zu Aluminiumchlorid, Natron- oder Kalilaugen lösen es ebenfalls, während es durch Schmelzen mit festen Alkalihydraten nicht verändert wird, z. B.:



$$\text{I.}\quad 2\,Al + 6\,HCl = Al_2Cl_6 + 3\,H_2$$

Aluminium, Salzsäure (Chlorwasserstoff), Aluminiumchlorid, Wasserstoff

$$\text{II.}\quad 2\,Al + 6\,KOH = 2\,Al(OK)_3 + 3\,H_2$$

Aluminium, Kaliumhydroxyd (Lösung), Kaliumaluminat, Wasserstoff

Mit anderen Metallen vereinigt es sich zu Legierungen, von denen besonders wichtig die mit Kupfer (Aluminiumbronze) ist.

Anwendung in der Feuerwerkerei. Als Feilspäne und Pulver zu Funkensätzen. Zu Funkenspielen. Das erzeugte Licht ist weiss, ähnlich dem vom Magnesium, nur nicht so intensiv. Mit chlorsaurem Kali zusammengemischt, gibt fein gepulvertes Aluminium eine brillante Flamme. Man wollte es schon an Stelle des Magnesiums zur Erzeugung eines photographischen Lichtes[1]) verwenden, doch waren die Versuche ohne Erfolg.

Von Interesse sind noch die Versuche Goldschmidts[2]), welcher fein gepulvertes Aluminium zur Erzielung hoher Temperaturen benützt, so dass Metalle geschmolzen werden können. Versuch: Man füttere einen hessischen Tiegel mit gebrannter Magnesia aus, bringe in deren Mitte eine Mischung von Aluminiumpulver mit Chromoxyd oder Eisenoxyd, stecke eine sogenannte Zündkirsche hinein, welche aus einer Mischung von Aluminium und Baryumsuperoxyd besteht und die als Zündung ein Magnesiumband führt. Zündet man letzteres an, so wird zuerst die Zündkirsche entzündet, welche eine sehr hohe lokale Temperatur entwickelt und die Reaktion einleitet. Unter heftigen Glüherscheinungen wird in dem Gemisch alsdann eine so hohe Temperatur entwickelt, dass die glühende Masse nicht nur ein successives Nachschütten neuer Mischung verträgt, sondern dass selbst die entstehende Thonerde (Aluminiumoxyd) schmilzt und das frei werdende flüssige Metall (Chrom bezw. Eisen) sich beim Erkalten als Regulus abscheidet. Hierdurch werden Temperaturen bis nahe an 3000 ° C. erzielt.

Magnesium.

Magnesium metallicum. Magnesiummetall.
Symbol = Mg. Atomgewicht = 24, zweiwertig.

Vorkommen. Metallisches Magnesium kommt als solches in der Natur nicht vor. Verbindungen desselben sind dagegen meist zusammen mit Kalkgesteinen sehr verbreitet. Als kieselsaure Magnesia kommt das Magnesium in einer ganzen Reihe von Silikatmineralien und Silikatgesteinen vor. Genannt sei der Augit, die Hornblende, der Serpentin und seine Zersetzungsprodukte Talk, Speckstein und Meerschaum, als Silikat zusammen mit Eisen bildet er den Olivin. Technisch wichtig ist der Magnesit (kohlensaure Magnesium) und der Dolomit und Bitterspat, letztere beiden sind

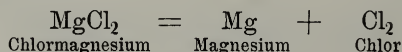
---

1) Chem. Zeitung 1891, Rep. 212.
2) Zeitschr. für Elektrochemie 1898, Heft 24.

Doppelverbindungen von kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Calcium. Als schwefelsaure Verbindung ist es im Kieserit, dann als Doppelverbindung mit schwefelsaurem Kalium und Kaliumchlorid, in Kainit und Carnallit (vergl. S. 42). Erwähnt sei noch das Vorkommen im Meerwasser als schwefelsaures Magnesium und Magnesiumchlorid, in der Ackererde, sowie im pflanzlichen und tierischen Organismus.

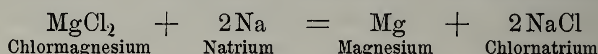
Darstellung. Das metallische Magnesium gewinnt man technisch durch Elektrolyse von Chlormagnesium, indem dieses in Tiegeln geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird, wodurch das Präparat in seine Bestandteile: Magnesium und Chlor, zerlegt wird.

Der chemische Prozess verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} = \underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

Erwähnt sei noch, dass man Magnesium auch erhalten kann durch Zusammenschmelzen, bezw. Erhitzen von wasserfreiem Chlormagnesium mit metallischem Natrium, wobei sich Chlornatrium und Magnesium bilden:



$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Natrium}}{2\,Na} = \underset{\text{Magnesium}}{Mg} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein nahezu silberweisses, glänzendes Metall. Sein spezifisches Gewicht ist nur 1,75. Es ist nicht sehr fest, lässt sich aber hämmern. Unter Erwärmen lässt es sich zu Bändern und Draht verarbeiten. Bis zur Rotglut erhitzt, wird es weich und verdampft bei stärkerem Erhitzen; in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. im Wasserstoffstrom, lässt es sich unzersetzt destillieren. An der Luft, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit sehr hellem weissem Licht zu Magnesiumoxyd. In trockener Luft bleibt es unverändert, feuchte Luft bewirkt auf dem Metall das Ansetzen einer Schichte von Oxydhydrat. In verdünnten Säuren löst es sich zu den entsprechenden Salzen unter Wasserstoffentwickelung auf. Mit einigen Metallen, z. B. mit Quecksilber, Blei und Zink, vereinigt es sich zu sogenannten Amalgamen [1]). Mittels Magnesiummetall lassen sich Metallhydroxyde, Oxyde und Karbonate nach Winkler zum entsprechenden Metall reduzieren.

Verunreinigungen und Prüfung. Das metallische Magnesium ist meist mit Arsen und Eisen verunreinigt. Auf ersteres prüft man im Marsch-schen Apparat, auf Abwesenheit des letzteren wird in der Weise geprüft, dass eine Lösung von 2 g in verdünnter Schwefelsäure hinzugefügte Permanganatlösung nicht entfärben darf. Für pyrotechnische Zwecke kommt eine Prüfung des Magnesiummetalls nicht in Betracht, da man dasselbe nach seinen äusseren Merkmalen, seinem Verhalten beim Entzünden, und seinem leichten Gewicht genügend beurteilen kann.

Handelssorten. In den Handel kommt das Magnesiummetall in Form von Draht, durch entsprechendes Auswalzen von letzterem auch als Band, ferner in Form von Pulver und Barren, sowie als Magnesiumfeile.

Anwendung. Als Beleuchtungsmittel in der Photographie, wozu man sogenannte Magnesiumlampen benützt, in denen Magnesiumband auf-

---

[1]) Näheres über Magnesiumamalgam findet sich im Repert. d. Chem. Zeitung, 1895, S. 387.

gewickelt ist, welches durch ein Uhrwerk kontinuierlich der Flamme nachgeschoben wird.

Auch als Magnesiumblitzpulver findet es in der Photographie Anwendung (siehe unten). Ferner dient es, wie schon oben erwähnt, als Reduktionsmittel zur Abscheidung von Metallen aus den Oxyden, Karbonaten etc.

In der Feuerwerkerei dient es wegen seiner Eigenschaft, mit hellleuchtendem intensiven Licht zu verbrennen, als Beimischung zu Feuerwerkssätzen und zu Buntfeuer, hauptsächlich aber zur Herstellung von Magnesiumfackeln[1]), welche prachtvolle Effektstücke sind:

Rot		Weiss	
Schellack	10 Teile	Schellack	10 Teile
Strontiansalpeter .	50 „	Barytsalpeter . .	60 „
Magnesiumpulver .	1,5 „	Magnesiumpulver .	1,75 „

Man schmilzt den Schellack mit dem Strontian- bezw. Barytsalpeter zusammen, pulverisiert die Schmelze, mischt das Magnesiumpulver darunter und stopft die Mischung lose in dünne Papierhülsen, oder man presst das Gemisch in Röhren von dünnem Zinkblech, die mit einem hölzernen Griff versehen sind (Magnesiumfackeln).

Zu erwähnen sind noch die Leuchtsätze für Magnesiumblitzlicht.

Fein gepulvertes Magnesium gibt für sich allein ein blitzartig aufleuchtendes, sehr helles Licht, welches sich zur photographischen Aufnahme einzelner Personen oder feststehender Gegenstände bei Nacht sehr gut eignet. Für solche Aufnahmen, sowie für die Aufnahme grösserer oder auch in Bewegung befindlicher Gruppen empfiehlt Pizzighelli[2]) folgende Mischungen:

I.			II.		
Magnesiumpulver . .	10 Teile		Magnesiumpulver . .	3 Teile	
chlorsaures Kalium .	12 „	oder	chlorsaures Kalium .	6 „	oder
			Schwefelantimon . .	1 „	

III.

Magnesiumpulver	4 Teile
chlorsaures Kalium	3 „
überchlorsaures Kalium	3 „
(Kaliumperchlorat) (siehe S. 40)	

Bei allen diesen Sätzen ist vorsichtige Handhabung vonnöten, der Satz mit Schwefelantimon ist aber in der Hand Ungeübter geradezu gefährlich. Das Schwefelantimon hat den Zweck, die Verbrennung zu beschleunigen. Die Mischung erfolge nach den Regeln für Kaliumchloratmischungen. Ein weiterer guter Satz ist eine Mischung von gleichen Teilen Magnesiumpulver und Kalisalpeter.

Bei Verwendung orthochromatischer photographischer Platten kann man das Magnesiumblitzlicht durch passende Zusätze gelb färben. Ein solcher Satz, der ein intensives gelbes Licht gibt, ist folgender:

Magnesiumpulver	1 Teil
scharf getrocknetes Natriumnitrat	5—7 Teile.

[1]) Von der chemischen Fabrik auf Aktien (vormals Schering) eingeführt.
[2]) Pharmac. Centralhalle d. chem. Rep. von Jacobsen 1891, S. 217.

Das Anzünden der Sätze kann mit Schiesswollzündschnur oder mit Salpeterpapierbändern (man tränkt Fliesspapier [Filtrierpapier] in einer 20%igen Kalisalpeterlösung und trocknet), sowie mit Lunten erfolgen. Man lege sie aber nicht auf eine hohle Unterlage, da sonst insbesondere die Kaliumchloratmischung sowie auch die mit Schwefelantimon heftig und mit lautem Knall explodiert, wegen hervorgerufener Schwingungen; der Lichteffekt geht hierbei grösstenteils verloren.

Eisen.

Ferrum.

Symbol = Fe. Atomgewicht = 56. Volumgewicht = 7,8439.

Zwei-, vier- (bezw. drei-) und sechswertig.

Geschichtliches. Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Selten in gediegenem Zustande, besonders als Meteoreisen in den Aerolithen oder Meteorsteinen, die aus dem Himmelsraum auf unsere Erde herabgefallen sind und die noch herabfallen also kosmischen Ursprungs sind. Verbunden mit anderen Elementen findet es sich ausserordentlich verbreitet und bildet im Mineralreiche eine grosse Anzahl wichtiger, in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter dem Namen Eisenerze zusammenfasst. Die wichtigsten sind: Magneteisenstein, hauptsächlich aus Fe_3O_4 bestehend, Eisenglanz Fe_2O_3, Roteisenstein Fe_2O_3, Spateisenstein $FeCO_3$ (Bohnerz und Raseneisenstein seien noch genannt). Das Eisen kommt ferner vor in Mineralquellen (Eisensäuerlinge) und in Spuren in vielen gewöhnlichen Quellen und Wasserläufen. In der organischen Natur findet es sich im Blute und im Blattgrün.

Gewinnung. Das Eisen wird hüttenmännisch aus den Erzen gewonnen und zwar durch den Hochofenprozess (die Erze werden geröstet und mit Kohle und Zuschlag (als Flussmittel, Kalk, Quarz) in hohen Schachtöfen, den Hochöfen, in stärkster Weissgluthitze reduziert.

Das erhaltene Eisen ist Roh- oder Gusseisen, die erdigen Bestandteile der Mineralien vereinigen sich mit dem Zuschlag zur Schlacke.

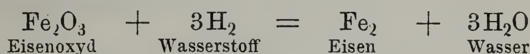
Das Gusseisen enthält neben Spuren von Silicium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Mangan, als wesentlichsten Bestandteil aber 3,1—5,2% Kohlenstoff, teils chemisch gebunden, teils als Graphit.

Weisseres Roheisen heisst Spiegeleisen, im Gegensatz zu dem grauen Roheisen, welches mehr Graphit enthält.

Durch den Frischprozess (man schmilzt das Roheisen auf eigens konstruierten Herden, oder in Flammöfen unter Einblasen von Luft [Pluddlingsöfen]) oder durch den Bessemerprozess in den sogenannten Bessemerbirnen, wobei komprimierte Luft in geschmolzenes Gusseisen geleitet wird (alle diese Operationen laufen darauf hinaus, das Roheisen durch Oxydation mit Luft von Verunreinigungen und einem Teil des Kohlenstoffes zu befreien) wird das Roheisen in Stab- oder Schmiedeisen mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa noch ½% und Spuren von Silicium und Mangan, verwandelt. Der Stahl ist eine Eisensorte, welche etwa 0,9—2% Kohlenstoffgehalt besitzt und möglichst phosphorfrei sein soll. Diese Phosphorfreiheit erhält er im sogenannten Thomasprozess, der als ein basischer Bes-

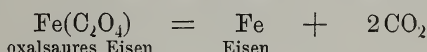
semerprozess aufzufassen ist. Die Bessemeröfen sind birnförmig (daher der Name Bessemerbirne). Der Prozess beruht darauf, dass die um eine Achse drehbaren eisernen Birnen mit einem aus Thon, Kieselerde, Kalk, Magnesia oder gebranntem Dolomit bestehenden feuerfesten Material ausgefüttert werden. Aus dem geschmolzenen Eisen geht der Phosphor in diese. Dieses Material (= Thomasschlacke) ist wegen des von ihm aufgenommenen Phosphorsäuregehaltes ein beliebtes Düngmittel. Stahl wird auch hergestellt durch Zusammenschmelzen von Guss- und Schmiedeeisen nach dem Verhältnis ihres Kohlenstoffgehaltes (Martinstahlprozess).

Chemisch reines Eisen ist durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd in einer Wasserstoffatmosphäre:



$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{3H_2} = \underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

oder durch Glühen von oxalsaurem Eisen im Wasserstoffstrom zu erhalten:



$$\underset{\text{oxalsaures Eisen}}{Fe(C_2O_4)} = \underset{\text{Eisen}}{Fe} + 2CO_2$$

Eigenschaften. Das reine Eisen ist fast silberweiss, hat einen schuppig muschligen Bruch, Metallglanz und ist politurfähig. In der Rotglut ist es weich und zäh, in der Weissglühhitze lässt es sich zusammenschweissen. Es gehört zu den schwerst schmelzbaren Metallen. Reines Eisen absorbiert Kohlenoxyd bis zum 4½fachen seines Volumens bei Dunkelrotglut und hält es nach dem Erkalten zurück. Das Eisen wird vom Magnet angezogen und wird magnetisch. In trockener Luft verändert es sich nicht, in feuchter überzieht es sich mit einer Oxydschichte, es rostet. Auch lufthaltiges Wasser wirkt oxydierend. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt Eisen das Wasser nicht, leitet man jedoch Wasserdämpfe über glühendes Eisen, so bildet sich Eisenoxyd und der Wasserstoff wird frei.

Löslichkeit. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, schwer dagegen in konzentrierter Säure.

Das gewöhnliche Eisen enthält, wie schon erwähnt, geringe Mengen Stickstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor und wechselnde Mengen Kohlenstoff, durch welche Beimengungen seine Eigenschaften je nach der Menge so wesentlich geändert werden, dass sich hieraus die verschiedenen Sorten, wie Roh- oder Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, ergeben.

Das Gusseisen ist leichter schmelzbar, als die übrigen Sorten; ist aber spröde, nicht schmied- und nicht schweissbar. In Salzsäure löst es sich unter Hinterlassung eines Rückstandes, der siliciumoxydhaltig ist.

Das Stabeisen ist schmied- und schweissbar, es schmilzt jedoch erst in der stärksten Weissglühhitze; es ist das härteste und zugleich zäheste Metall; auch ist es politurfähig. Durch Erschütterungen und andere Umstände scheint es sein faseriges Gefüge zu verlieren und ein dem Gusseisen ähnliches körniges Gefüge bei verminderter Zähigkeit anzunehmen (Beobachtung an Lokomotivachsen etc.). An der Luft zur Rotglut erhitzt, oxydiert es sich rasch, und bedeckt sich mit einer unter dem Schlag des Hammers abspringenden, aus Eisenoxyduloxyd bestehenden Oxydschichte, dem sogenannten Hammerschlag.

Die Rotbrüchigkeit des Stabeisens ist auf einen geringen Schwefelgehalt zurückzuführen. Kaltbrüchig macht es ein gewisser Phosphor-

gehalt, eine Faulbrüchigkeit (hart und spröde) ist einem gewissen Siliciumgehalt zuzuschreiben.

Der Stahl ist grauweiss und hat ein feinkörniges, gleichartiges Gefüge, ist sehr politurfähig und weniger zähe, aber härter, als das Schmiedeisen. Erhitzt man ihn zum Glühen und taucht ihn in kaltes Wasser (Ablöschen), so wird er sehr hart und spröde und zugleich elastisch (gehärteter Stahl). Diese Eigenschaft verliert er wieder, wenn man ihn wieder zum Glühen erhitzt und ihn langsam abkühlen lässt. Beim Erhitzen verändert der Stahl seine Farbe und durchläuft die Farben Gelb, Purpurfarben, Violett, Dunkelblau, Hellblau. Durch wiederholtes Glühen an der Luft verliert der Stahl einen Teil seines Kohlenstoffgehaltes und verwandelt sich in Stabeisen. Vom Magnet wird er angezogen und behält den Magnetismus. Stahl schmilzt leichter als Stab- und schwerer als Gusseisen.

Die wichtigsten Stahlsorten sind: Rohstahl, Cement- oder Brennstahl, der Gussstahl und der Damascenerstahl, welch letzterer, mit Säuren geätzt, verschiedenartig gefärbte Adern zeigt (Damascierung).

Als Limatura ferri oder Ferrum pulveratum wird in der Medizin ein Präparat verwendet, welches durch Pulverisieren von Eisenfeile bereitet wird. Das Aussehen desselben ist grau und glänzend. Dieses gewöhnliche Eisenpulver enthält etwa 98 % Eisen.

Ferrum reductum, reduziertes Eisen, ist das durch Reduktion von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoffgas gewonnene Präparat (vergl. S. 99) von gleichmässig grauem, glanzlosem Aussehen.

Prüfung. Eine Prüfung letzterer beiden Präparate ist nur erforderlich, wenn sie in der Medizin gebraucht werden. Sie geschieht nach den Pharmakopöen oder, wenn sie der Chemiker als Reagens braucht, nach verschiedenen anderen Methoden (vergl. Krauch, Die Prüfung der Reagentien, 2. Aufl.). In der Pyrotechnik interessiert sie nicht.

Anwendung. Ueber die ungemein ausgedehnte Verwendung der verschiedenen Eisensorten ist hier ein Wort nicht zu verlieren. In der Pyrotechnik dienen folgende Sorten für Funken- und Brillantfeuer:

Gusseisen als Bohr- oder feine Drehspäne gibt die heftig sprühenden, grossen, weissen Brillantfunken, auch Jasminblüten genannt.

Gepulverte Stahl- oder Eisenfeilspäne geben ebenfalls Brillantfunken, doch sind dieselben kleiner und die Wirkung ist weniger gut. Feinstes Stahlpulver dagegen gibt den schönsten Effekt durch einen grossen Funkenreichtum, z. B. für lang andauernden Raketenfeuerstrahl verwendet man einen Brillantsatz, welcher Gusseisenbohrspäne und Eisen- oder Stahlfeilspäne beigemischt enthält.

Beispiele solcher Sätze sind:

Brillantsätze nach Loden:

	I.	II.
20grädiges Mehlpulver[1]	16 Teile	20 Teile
(von 31grädigem Mehlpulver nur . .	13 „	16 „)
feine Kohle	1,5 „	4 „
Eisenfeilspäne	9 „	— „
grobe Kohle	— „	4 „
Salpeter	— „	6 „
Stahlpulver	— „	2 „

[1]) Siehe Wagners Gradierapparat im Kapitel „Schiesspulver“.

Prachtsatz nach Pirker:

Mehlpulver 20°	10	Teile
(Mehlpulver 31°	7	„)
Salpeter	8	„
Kohle	3	„
Schwefel	3	„
feine gusseiserne Bohrspäne	7,5	„
gröbere gusseiserne Bohrspäne	7,5	„

Die Eisenfeilen müssen blank, glänzend und frei von Schmutz sein, ebenso muss das Pulver ein glänzendes Aussehen besitzen. Man bewahre das Material in trockenen, gut verschlossenen Gläsern auf. Rostige Feilspäne sind zu verwerfen.

Kupfer.

Cuprum.

Symbol = Cu. Atomgewicht = 63,4. Volumgewicht = 8,8—8,9, zweiwertig.

Geschichtliches. Das Kupfer ist schon im Altertum als Aes cyprium = Erz von Cypern bekannt gewesen, die lateinische Bezeichnung Cuprum ist hiervon abgeleitet. Auch Legierungen des Kupfers, z. B. die Bronze, waren den Alten schon teilweise bekannt.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich zum Teil gediegen, teils in Form verschiedener Erze. Die wichtigsten sind: Das Rotkupfererz Cu_2O, Kupferlasur und Malachit, Kupferglanz und Kupferkies und Buntkupfererz $= 3\,Cu_2S + Fe_2S_3$.

Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers ist je nach der Natur der Erze eine verschiedene:

1. Aus den Oxyden erhält man es durch Reduktion mit Kohle und Zuschlägen in Flamm- oder Schachtöfen.

2. Aus den Schwefelkupfer enthaltenden Erzen wird das Kupfer nur durch einen sehr komplizierten Prozess gewonnen, der im wesentlichen darauf beruht, dass die schwefelhaltigen Erze, welche immer auch Schwefeleisen enthalten, zuerst einem Röstprozess unterworfen und dann wiederholt mit quarzhaltigen Zuschlägen zusammen geschmolzen werden. Das Eisen oxydiert sich hierbei und geht in Verbindung mit der Kieselsäure des Quarzes in die Schlacke, während das durch den Röstprozess in Kupferoxyd verwandelte Schwefelkupfer wieder in letzteres sich zurückverwandelt. Es muss dasselbe nun wiederholt geröstet und mit Kohle geschmolzen werden, damit man endlich das Schwarzkupfer ein noch mit geringen Mengen Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Metallen verunreinigtes Kupfer, erhält, welches nun noch durch längeres Schmelzen vor einem Luftgebläse schliesslich in das reinere, sogenannte Rosettekupfer mit einem Gehalt von 98—99 % reinen Kupfers übergeführt wird.

Da die Säuren vielfach billig zu habende Nebenprodukte der chemischen Grossindustrie sind, so benützt man diese, um das Kupfer namentlich aus kupferärmeren Erzen nach vorausgegangenem Röstprozess auf sogenanntem hydrometallurgischem, also auf nassem Wege zu gewinnen. Man entzieht den gerösteten Erzen das Kupfer mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und schlägt aus den erhaltenen Lösungen (Kupferchlorid, bezw. Kupfer-

sulfat) das Kupfer durch Einbringen von Eisenabfällen nieder. Das so erhaltene Kupfer ist als „Cementkupfer" im Handel.

Chemisch reines Kupfer erhält man in grossen Massen auf elektrochemischem Wege, indem man reine Kupferlösungen (z. B. Kupfervitriol) durch den galvanischen Strom zersetzt, wobei es sich am negativen Pole ausscheidet. Ist der Strom sehr schwach, so kann man es sogar in Würfeln oder Oktaedern krystallisiert erhalten.

Als zartes, rotes Pulver erhält man es auch durch Reduktion von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom bei mässiger Hitze.



$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Eigenschaften. Das Kupfer ist das einzige rotgefärbte Metall, dasselbe zeigt in seiner Rotfärbung verschiedene Nüancen. Es hat vollkommen Metallglanz, ist polierfähig, lässt sich hämmern, walzen und zu Drähten ausziehen, welch letztere eine grosse Festigkeit besitzen (ein 2 mm dicker Kupferdraht reisst erst bei einer Belastung von 140 kg). Das Metall ist, wie man sagt, strengflüssig und schmilzt erst in der Weissglühhitze. Schmelzendes Kupfer absorbirt Wasserstoff und Kohlenoxydgas. An trockener Luft ist es beständig, an feuchter Luft oxydiert es sich rasch und verwandelt sich an seiner Oberfläche zugleich unter dem Einfluss der in der Luft enthaltenen Kohlensäure in Grünspan (basisch kohlensaures Kupfer). In analoger Weise wie beim Eisen bildet sich auch ein aus Kupferoxydul und Kupferoxyd bestehender Kupferhammerschlag. Derselbe ist schwarzbraun. Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Gegenwart von Säuren; es ist daher nur in konzentrierten Säuren löslich. Auch weissglühendes Kupfer wirkt nur wenig zersetzend auf Wasserdampf. Mit den Säuren bildet es entsprechende Salze. Mit Chlor und mit Schwefel in der Hitze verbindet es sich unter Feuererscheinung.

Prüfung. Die Prüfung geschieht durch die Ermittelung des Kupfergehaltes in Prozenten, am einfachsten wird diese auf elektrolytischem Wege bewerkstelligt. Den Feuerwerker interessiert diese Prüfung nicht. Die von ihm gebrauchte Kupferfeile wird nach dem Aussehen beurteilt. Sie muss die reine Kupferfarbe zeigen, darf also nicht mit Werkstattschmutz durchmengt und nicht oxydiert sein!

Anwendung. Die allgemeine vielseitige Anwendung des Kupfers ist bekannt. In der Feuerwerkerei braucht man es als Feilspäne, oder als durch Schütteln einer Kupfervitriollösung mit Eisen in einem Glaskolben in feiner Verteilung selbst gewonnenes Cementkupfer, welches sehr rein ist.

Man pflegt die Kupferfeile oder das fein verteilte, sogenannte Cementkupfer weissen Buntfeuersätzen beizumischen, worauf dasselbe unter Auswerfen smaragdgrüner Funken verbrennt.

Die Art seiner Verwendung in Funkensätzen zeigt folgende Satzmischung nach Eschenbacher, die in Brändern etc. verwendet wird und unter Ausstrahlung grüner Funken verbrennt:

feinst gepulvert	Kalisalpeter	36	Teile
	Schwefel	8	„
	Kohle	8	„
	Mehlpulver	45	„
	Kupferpulver . . .	18	„

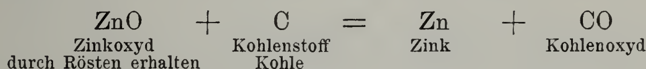
Die Funken sind smaragdgrün; ersetzt man das Kupfer in diesem Satz durch Messingspäne, so erhält man heller grüne Funken.

Zink.

Zincum metallicum. Zinkmetall.
Symbol = Zn. Atomgewicht = 65, zweiwertig.

Vorkommen: Das Zinkmetall findet sich in gediegenem Zustande in der Natur nicht. In Erzen kommt es häufig vor. Die wichtigsten von ihnen sind der Zinkspat oder edle Galmei (= kohlensaures Zink $ZnCO_3$), das Kieselzinkerz oder Kieselgalmei ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), die Zinkblende (= Schwefelzink ZnS) und das neben Zinkoxyd noch wechselnde Mengen von Mangan enthaltende Rotzinkerz. Zu bemerken ist, dass die meisten Zinkerze in geringen Mengen auch Kadmiummetall enthalten.

Darstellung. Auf hüttenmännischem Wege durch Rösten (vergl. S. 101) der Zinkerze, Zerkleinern des hierbei entstehenden Zinkoxydes und Reduktion des letzteren zu metallischem Zink durch Beimischen von Kohle und Erhitzen des Gemisches, wobei das metallische Zink verdampft und der Dampf sich wieder verdichtet.



$$ZnO + C = Zn + CO$$

Auf die drei Destillationsmethoden — nach dem sogenannten schlesischen (Destillation in einzelnen Thonmuffeln), dem belgischen (Destillation in schrägliegenden, oben geschlossenen Thonröhren) und englischen Verfahren (sogenannte abwärtsgehende Destillation [Destillatio per descensum] in Thontiegeln, die am Boden mit Löchern versehen sind) — sei hingewiesen. In Europa wird das Zinkmetall erst seit dem 18. Jahrhundert dargestellt.

Eigenschaften. Das metallische Zink hat ein spezifisches Gewicht von 7—7,2; dasselbe besitzt eine bläulichweisse Farbe und starken Metallglanz. In gegossenem Zustand zeigt es ein krystallinisches, grossblätteriges Gefüge und ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde, so dass das Metall pulverisierbar ist; an der Luft verliert das Zink allmählich seinen Glanz und überzieht sich mit einer dünnen Schichte eines basischen Zinkkarbonates (durch Einwirkung des Luftsauerstoffs und der in der Luft enthaltenen Kohlensäure). Erhitzt man über 100°, so wird es geschmeidig, so dass es sich zu Blechen auswalzen und zu Draht ausziehen lässt; bei 200° wird es aber wieder spröde und lässt sich in diesem Zustand leicht pulvern. Es schmilzt bei 360° und verwandelt sich bei der Weissglühhitze in Dampf, ist also destillierbar. An der Luft erhitzt, verbrennt es schliesslich mit äusserst starkem, bläulichweissem Licht zu Zinkoxyd. In verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung zu den entsprechenden Salzen.

Prüfung. Das Zink beurteilt der Feuerwerker nach seinen äusserlich es kenntlich machenden Eigenschaften. Das Zink ist in der Regel eisen-, blei- und kadmiumhaltig; ferner enthält es Arsen.

Handelssorten. Es ist als gewöhnliches Zinkmetall, chemisch reines Zinkmetall und als Zinkstaub im Handel. Man verwende das erstere, welches in Form von Zinkblechabfällen erhältlich ist und pulvere[1]) es selbst. Der

[1]) Man erhitzt die Zinkblechabfälle in einem eisernen Pulverisiermörser, bis das Zink spröde geworden ist, was man durch Probieren herausbringt, und pulvert

Zinkstaub, der oft nur etwa 50—70 % an metallischem Zink enthält, ist nicht zu gebrauchen.

Anwendung. Das Zink findet eine sehr ausgedehnte Verwendung zu Gussgegenständen, Blechen mit deren vielfacher Verwendung, zum Galvanisieren des Eisens, indem man das Eisen, um es vor dem Rosten zu schützen, mit Zink überzieht (z. B. der Draht für die Telegraphenleitungen ist verzinkter Eisendraht), ferner zur Herstellung von Legierungen (Messing, Bronze, Tombak, Neusilber, Argentan, Chinasilber u. s. w.). In der Feuerwerkerei gebraucht man es nur in Form eines mehr oder weniger feinen Pulvers, und von Feilspänen, zur Erzeugung von bläulichweissen Funkensätzen, z. B. Funkensatz mit bläulichweissen Sternfunken:

Salpeter	25 Teile
Schwefel	20 „
Kohle	10 „
Mehlpulver	45 „
Zinkpulver . . . . (gröblich gepulvert)	20 „

Hier ist auch der Platz, das Quecksilberzinkamalgam zu erwähnen, welches, in geeigneter Weise verwendet, ein prachtvolles weisses Licht gibt. Man bereitet sich das Amalgam, indem man Quecksilber in einer Porzellanschale erwärmt und nun so lange Zinkpulver in dasselbe einträgt, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Ganze wird dann nach dem Erkalten in einem Mörser in die gewünschte Pulverform gebracht. Einer ausgiebigen Verwendung dieses Präparates steht der hohe Kostenpunkt des Quecksilbers entgegen.

Ausserdem ist noch zu erwähnen das

Messing.

Das Messing ist eine schon seit den ältesten Zeiten bekannte, aus Zink und Kupfer bestehende Legierung. Dasselbe besteht zwar durchschnittlich aus 30 Teilen Zink und 70 Teilen Kupfer, doch ist die Menge des Zinkes zuweilen grösser und kleiner als die angegebene Durchschnittszahl.

In der Feuerwerkerei verwendet man Messingfeile und Messingspäne zu den Feuerwerkssätzen, um blassgrüne Flammen bezw. Funken zu erzielen. Je blanker und reiner die angewandten Messingspäne sind, desto schöner ist der erzielte Effekt.

15. Schwefel.

Sulfur.

Symbol = S. Atomgewicht = 32.

Geschichtliches. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel ist eines der verbreitetsten Elemente und kommt in der Natur sowohl in freiem, als auch in gebundenem Zustand in grosser Menge vor.

---

dann den Inhalt, der aber nicht zu gross genommen werden darf. Alsdann verfährt man mit einer weiteren Portion ebenso u. s. f.

Gediegen findet er sich in Gestein eingesprengt als sogenannter Mehlschwefel und krystallisiert, in Schlesien, Polen, Mähren, in den Karpathen, in Italien (Romagna) und in Sizilien, Spanien, Aegypten und an vielen anderen Orten der Erde; in den Kratern erloschener Vulkane (Aetna, Vesuv), den so genannten Solfataren.

In Verbindungen mit Kupfer-Blei-Zink-Silber, Quecksilber-Eisen, Antimon und anderen Metallen findet er sich als sogenannte Glanze, Blenden und Kiese.

Auch als Sulfat des Kalkes, Baryts, Strontiums findet er sich oft in mächtigen Lagern vor.

In Dampfform und als Schwefelwasserstoff entsteigt er den Erdspalten, den Vulkanen und Mineralquellen, auch ist er ein nicht unwesentlicher Bestandteil tierischer und pflanzlicher Stoffe.

Gewinnung. Der Hauptgewinnungsort des Schwefels ist Sizilien. Dorten wird er bergmännisch gefördert und ist in den Mineralien von 6 bis zu 25 % enthalten, doch kommen auch solche mit bis 70 % Schwefelgehalt vor. Die Abscheidung des Schwefels aus dem Gestein geschieht in sehr primitiver Weise durch einfaches Ausschmelzen; womit jedoch grosse Verluste an Schwefel verbunden sind.

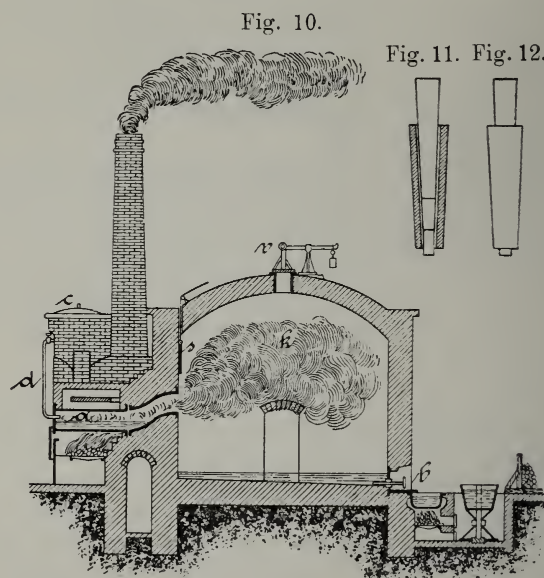
In etwa 10 m breiten, 2 1/2 m tiefen, ausgemauerten und unten mit einer durch Lehm verstopften Auslassöffnung versehenen, oder auch in grösseren Verhältnissen gehaltenen Gruben, den sogenannten „Calcaronis“, die 100 bis 1000 t des schwefelhaltigen Kalkgesteins fassen können, wird der Boden zuerst mit einer Schichte ausgebrannten Erzes festgestampft, dann wird das Mineral in der Weise eingebracht, dass eine Anzahl Luftkanäle und ein kuppelförmiger Aufbau entsteht, welcher oben wieder durch solche Rückstände (ausgebranntes Erz) und Erde verschlossen wird. Von den Kanälen aus wird der Calcaroni durch hineingebrachte, mit Schwefel getränkte Heu- oder Strohbündel entzündet und, wenn sich das Feuer genügend verbreitet hat, werden auch die Kanäle durch aufgelegte Steine und Erde verschlossen. Infolge der Hitze schmilzt der Schwefel aus dem Gestein aus („er saigert aus“, sagt der Techniker), sammelt sich an dem geneigten Boden an und wird etwa 3mal am Tage durch Oeffnen der Ausflussrinnen in pyramidenförmige, ca. 60 kg fassende, feuchte Gefässe aus Pappelholz abgelassen. Diese sogenannten Schwefelbrote kommen als Rohschwefel direkt in den Handel. Ein 800—1000 t fassender Calcaroni ist etwa 2 Monate hindurch ununterbrochen im Betrieb, die Hälfte bis zwei Fünfteile des Schwefels werden zur Erzeugung der zum „Aussaigern“ nötigen Hitze verbraucht.

Dieser Rohschwefel enthält noch 3 und mehr Prozente Verunreinigungen, kann so zur Pulverfabrikation und zu anderen Feuerwerkssätzen nicht gebraucht werden. Er wird daher geläutert unter Benützung der Eigenschaft des Schwefels, dass er sich durch Hitze verflüchtigen und durch Abkühlen des Dampfes wieder in feste Form überführen lässt. Er wird also durch Destillation bezw. Sublimation gereinigt. Die grösste solcher Schwefelraffinierungsanstalten ist in Marseille. Von den verschiedenen Konstruktionen sei der Apparat von Lamy (Fig. 10) beschrieben: a ist eine gusseiserne Retorte (Cylinder), die nach der gemauerten, mit einer Thüre versehenen Kammer k führt. Der Schieber s ermöglicht die Abschliessung der Retorte. v ist ein Sicherheitsventil, b ist die Ablassvorrichtung, c ist ein eingemauerter Kessel, der durch die abziehenden Feuergase erhitzt wird und als Vorwärmer für

den dort eingefüllten Rohschwefel dient. Die mit Hahn versehene Röhre d verbindet letztere mit der Retorte (Cylinder) a. Der aus c nach a abgelassene Rohschwefel wird in a in Dampf verwandelt, welcher nach k strömt, wo er sich abkühlt und als feines Mehl sich an den Wänden und am Boden der Kammer niederschlägt. In diesem Zustand ist der Schwefel als Schwefelblumen, Schwefelblüten, Flores sulfuris, ein bedeutender Handelsartikel, für die Feuerwerkerei und Pulverfabrikation ist er aber so nicht zu gebrauchen. Die Destillation wird daher fortgesetzt, die Kammer wird hierdurch allmählich auch heiss und die Schwefelblumen schmelzen und laufen am Boden zusammen.

Durch das Ablassventil b wird der geschmolzene Schwefel in warm gehaltene Kessel abgelassen und von hier in feucht gemachte Buchsbaumholzformen eingefüllt, wie sie die ohne weiteres verständlichen Fig. 11 und 12

Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.



Apparat von Lamy. Formen zur Herstellung des Stangenschwefels.

veranschaulichen, aus welchen er durch Holzstempel herausgestossen wird. Das Produkt ist der Stangenschwefel des Handels. Die Verunreinigungen des Rohschwefels bleiben in der Retorte zurück.

Die Einrichtung der anderen Apparate beruht auf demselben Prinzip.

In der staatlichen Pulverfabrik Spandau wird der Schwefel in einem etwa 75 kg fassenden, in einen Herd eingemauerten Grapen langsam zum Schmelzen gebracht. Der flüssige Schwefel wird alsdann in feucht gemachte, emaillierte eiserne, 25 kg fassende Töpfe vermittelst darübergestellter Gazesiebe hineingeseiht (koliert)[1].

Ein kostspieligeres Verfahren ist, den Schwefel aus den Gesteinen mit Schwefelkohlenstoff, in welcher Flüssigkeit er löslich ist, zu extrahieren und durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs den Schwefel als Destillations-

[1]) Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe, S. 49.

rückstand zu gewinnen. Solcher Schwefel ist verhältnismässig rein und kann zu vielen technischen Zwecken direkt verwendet werden. Für die Pulverfabrikation wird solcher Schwefel nicht verwendet.

Ein für die Pulverfabrikation verwendbarer, reiner Schwefel wird neuerdings als Nebenprodukt der chemischen Grossindustrie aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Verfahren von Chance-Claus gewonnen: Die Rückstände (Schwefelcalcium und anderes) werden mit Wasser zu einem Brei angerührt und dieser Brei in gusseisernen Cylindern durch Einblasen von aus Kalkbrennöfen gewonnener Kohlensäure „karbonisiert". Es entsteht dann Calciumkarbonat und Schwefelwasserstoffgas. Letzteres gelangt in einen Gasbehälter, von wo aus es einem besonders konstruierten Ofen (Clausscher Ofen) zugeführt, und mit Luft gemischt, verbrannt wird. Die Verbrennungsprodukte enthalten Wasserdampf und Schwefeldampf, welch letzterer sich zum Teil zu Flüssigkeit in „Schwefelgruben" kondensiert, oder als Schwefelblumen in die Kammern sublimiert. Dieser so gewonnene Schwefel ist von besonderer Reinheit und ist ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Pulver und Sprengstoffen geeignet.

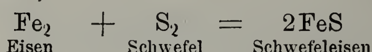
Eigenschaften. Der Schwefel ist ein eigentümlich blassgelb gefärbter, fester Körper, ohne Geruch und Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er starr und spröde, bei 111° schmilzt er zu einer dünnen, gelben Flüssigkeit, welche bei 160° braun und zähflüssig, bei 200° dunkelbraun und noch zäher wird. Bei 400° wird er wieder dünnflüssig, siedet und verwandelt sich in einen braungelben Dampf. Er ist also destillierbar. Vermischt sich Schwefeldampf mit kalter Luft, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben Pulvers (Schwefelblumen). Kühlt man den geschmolzenen Schwefel rasch ab, so erstarrt er zu einer festen körnig-krystallinischen Masse. In oben abgebildete Formen gegossen, stellt er den Stangenschwefel dar. Lässt man dagegen geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so krystallisiert er in wohl ausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen Prismen mit rhombischer Basis (monoklines System). Diese Krystalle werden jedoch bald matt und spröde und nehmen die Farbe des gewöhnlichen Schwefels an. Auch der natürliche Schwefel findet sich zuweilen in wohl ausgebildeten Krystallen, doch ist die Krystallform eine andere, vorherrschend ist das gerade Rhomboeder (rhombisches System). Diese letztere Form zeigt auch der aus Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff) erhaltene Schwefel. Lässt man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser tropfen, so erhält man als eine schön bernsteingelbe, durchsichtige, plastische Masse den amorphen plastischen Schwefel. Schwefel ist ein schlechter Elektricitätsleiter, beim Reiben wird er jedoch selbst stark elektrisch. In Berührung mit Metallen erzeugt er elektrische Strömungen, was bei der Pulverfabrikation zur Vermeidung von Bränden und Explosionen zu berücksichtigen ist. Dieser wird nach einigen Tagen wieder hart und spröde, wie der gewöhnliche Schwefel, erhitzt man ihn auf 100°, so erstarrt er fast momentan. Diese Verschiedenartigkeit in der Form nennt man Allotropie des Schwefels.

Versetzt man gewisse Schwefelverbindungen mit einer Säure, so scheidet er sich in Gestalt eines gelblichweissen, leichten, sehr feinen Pulvers aus, welches in der Arzneikunde als Schwefelmilch = Lac sulfuris bekannt ist.

Löslichkeit. In Wasser ist der Schwefel unlöslich; schwerlöslich

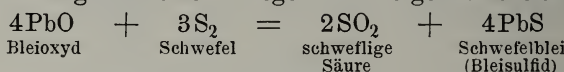
ist er in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und in Ammoniak. Seine besten Lösungsmittel sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. In ersterem löst sich übrigens der amorphe plastische Schwefel nicht.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper. Wird er an der Luft erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu Schwefeldioxyd (schweflige Säure), welchem der bekannte Geruch des brennenden Schwefels zukommt. Nächst dem Sauerstoff hat der Schwefel die grösste chemische Verwandtschaft (Affinität) zu den anderen Elementen und er vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Bei seiner Verbindung mit einigen Metallen geht dies unter Licht- und Wärmeentwickelung vor sich. Beispiele: Man mische 22 Teile feinster Eisenfeile mit 7 Teilen Wasser und 15 Teilen gepulvertem Schwefel und knete sie kegelförmig zusammen. Nach einiger Zeit erhitzt sich die Masse und verwandelt sich unter Dampfentwickelung in ein gleichförmiges, schwarzes Pulver von Schwefeleisen[1]):



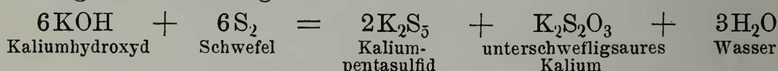
$$\underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{2FeS}$$

Die Vereinigung von Schwefel mit Blei geht beim Zusammenreiben von 3 Teilen Bleioxyd (Bleiglätte) mit 1 Teil gepulvertem Schwefel und Erhitzen des Gemenges in einem Tiegel nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underset{\text{Bleioxyd}}{4PbO} + \underset{\text{Schwefel}}{3S_2} = \underset{\text{schweflige Säure}}{2SO_2} + \underset{\text{Schwefelblei (Bleisulfid)}}{4PbS}$$

Kaliumhydroxyd löst beim Kochen Schwefel unter Bildung von 5fach Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid), unterschwefligsaurem Kalium und Wasser zu einer gelbroten Flüssigkeit allmählich auf:



$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{6KOH} + \underset{\text{Schwefel}}{6S_2} = \underset{\text{Kaliumpentasulfid}}{2K_2S_5} + \underset{\text{unterschwefligsaures Kalium}}{K_2S_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

Prüfung des Schwefels. 100 Teile Schwefel sollen beim Verbrennen höchstens 1 Teil Rückstand hinterlassen (Pharmakopöe).

Auf erdige Verunreinigungen. Der für die Pulverfabrikation bestimmte Schwefel darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Auf Säure. Eine Portion des gepulverten Schwefels mit destilliertem Wasser gekocht, darf letzterem nicht die Eigenschaft verleihen, blaues Lackmuspapier zu röten[2]). In anderen Fällen genügt die Prüfung des angefeuchteten Schwefelpulvers mit blauem Lackmuspapier (Pharmakopöe).

Auf Arsen. Eine kleine Probe, mit 20 Teilen Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) bei einer Temperatur von 35—40° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, muss ein Filtrat geben, welches nach dem „Ansäuern“ mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht gelb gefärbt wird (Pharmakopöe).

---

[1]) Diese Eigenschaften dienen zu manchen Spielereien; z. B. kann man künstliche Vulkane im Freien in der Weise sich herstellen, dass man grössere Mengen von Eisenfeile und Schwefelpulver (Schwefelblumen thuns auch) kegelförmig aufhäuft und mit Erde bedeckt. Je nachdem feuchte Witterung herrscht, fängt ein solcher Haufen nach 1—2 Tagen stark zu rauchen an. Grössere Quantitäten erhitzen sich oft so stark, dass es zum Feuerspeien (Funkenausstoss) kommt.

[2]) Prüfung in Pulverfabriken Deutschlands. Hält ein Schwefel diese Probe nicht aus, so wird er entweder an die Fabriken zurückgeschickt, oder er wird gepulvert und von der Säure durch energisches Auswaschen mittels Wassers befreit.

Auf einen grösseren Arsengehalt im Schwefel lässt eine intensivgelbe oder rötliche Farbe des Schwefels schliessen.

In den Pulverfabriken ist ausser obiger Probe auch noch folgendes Verfahren üblich: Der fein zerriebene Schwefel wird mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, die Salpetersäure dann abgegossen und mit Ammonkarbonat neutralisiert. Auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung darf ein gelber Niederschlag (Silberarsenit) nicht entstehen. Es ist selbstverständlich, dass bei grossen zu prüfenden Schwefelsendungen die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe Grundbedingung ist. Dies geschieht dadurch, dass man jedem Blocke eine kleine, gleich grosse Probe entnimmt, die Proben von sämtlichen Blöcken pulverisiert und zusammenmischt.

Anwendung. Ausser zur Pulverfabrikation und Feuerwerkssätzen, in der Zündholzfabrikation, zu Feuerlöschdosen (Buchersche Masse = 66 Teile Salpeter, 30 Teile Schwefel und 4 Teile Holzkohlenpulver), deren Wirkung darauf beruht, dass bei ihrer Verbrennung eine grosse Menge schwefliger Säure gebildet wird, welche, indem sie sich zu Schwefelsäure oxydiert, der Luft rasch den Sauerstoff entzieht, wodurch das Fortbrennen in dem betreffenden Raum erschwert oder ganz unterdrückt wird. Ferner dient er zur Fabrikation schwefliger Säure, Schwefelsäure, Zinnober, Schwefeleisen, Schwefelleber, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Ultramarin und anderer Präparate, zum Vulkanisieren von Kautschuk, zum Anfertigen von Formen und Matrizen in der Galvanoplastik, als Kitt und zur Anfertigung von solchem und zu vielen anderen Sachen mehr.

Handelssorten. Rohschwefel, Stangenschwefel, auch Sulfur citrinum genannt; Schwefelblumen (-blüten) = Sulfur sublimatum oder Flores sulfuris. Auf die bei der Schwefelraffinierung erhaltenen Rückstände, welche als sogenannter grauer Schwefel, Rossschwefel oder Sulfur caballinum bezw. griseum im Handel sind und auf die Lac sulfuris, Sulfur praecipitatum = Schwefelmilch, sei hingewiesen. (Ueber letztere siehe S. 107.)

16. Kohle.

Der Beschreibung der in der Pyrotechnik gebrauchten Kohle ist eine kurze Notiz über den Kohlenstoff vorauszuschicken:

Kohlenstoff.

Carbonium.

Symbol = C. Atomgewicht = 12, vierwertig.

Vorkommen. Der Kohlenstoff kommt in der Natur in drei Formen (allotrope Modifikationen) als

1. Diamant,
2. Graphit und
3. amorpher (= gestaltlos, nicht krystallisiert) Kohlenstoff vor. Derselbe ist eines der verbreitetsten chemischen Elemente. Vollkommen rein, bezw. krystallisiert, als Diamant und Graphit ist der Kohlenstoff seltener zu finden, ungeheuer gross ist aber die Menge des Kohlenstoffs, mehr oder weniger rein und stets amorph in den Anthracitkohlen, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf u. s. w. Eine noch grössere Verbreitung als in den vorgenannten

Stoffen kommt dem Kohlenstoff in chemischen Verbindungen zu. In Form von Kohlensäure macht er im Kalkstein, Marmor, der Kreide (alles kohlensaurer Kalk) ganze Gebirgsformationen aus; ferner ist der Kohlenstoff ein wesentlicher Bestandteil aller organischen (tierischer wie vegetabilischer) Körper. Auch im Erdöl, Asphalt finden sich grosse Vorräte von Kohlenstoff.

Gewinnung und Darstellung. In Form von Kohlen wird der Kohlenstoff bekanntlich bergmännisch gewonnen. Ihren Ursprung verdankt die Kohle ungeheuren Wäldern und sonstigen Pflanzenbeständen, die vor vielen Jahrtausenden untergingen oder verschüttet worden sind. Durch den Einfluss von Feuchtigkeit und grossem Drucke haben die Pflanzen ihren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff allmählich mehr und mehr abgegeben, bis schliesslich eine kohlenstoffreichere Masse, die wir als Kohle kennen, übrig geblieben ist. Das jüngste Gebilde, das gegenwärtig noch aus Sumpfpflanzen (Hypnum- Sphagnumarten) entsteht, ist der Torf.

Künstliche Darstellung des Kohlenstoffs. Nachdem man erkannt hatte, dass der Diamant krystallisierter Kohlenstoff ist, waren entsprechende Versuche, den gewöhnlichen Kohlenstoff durch Krystallisation in Diamant umzuwandeln naheliegend. Zu dem Zweck musste aber der Kohlenstoff aufgelöst, geschmolzen oder verdampft werden können, wenn man erwarten will, dass er sich krystallinisch abscheide. Ihn in Dampfform zu bringen, oder zu schmelzen, ist nun nicht möglich, und aus dem einzigen Lösungsmittel, das bekannt ist, nämlich dem geschmolzenen Eisen, scheidet er sich zwar krystallinisch ab, aber nicht als Diamant, sondern als Graphit. J. B. Hannay soll es zwar gelungen sein, durch ein besonderes, umständliches Verfahren Diamanten unter Benützung einer besonderen Eigenschaft von kohlenstoffhaltenden Gasen kleine Diamantkrystalle abzuscheiden, doch ist weiteres nicht mehr darüber bekannt geworden; auch auf elektrischem Wege soll ein entsprechender Versuch geglückt sein. Die Versuche sind aber noch mehr als weit von irgend welcher praktischen Bedeutung entfernt. Näheres hierüber ist in einem grösseren Werke über anorganische Chemie nachzusehen. Uns interessiert nur die künstliche Gewinnung des amorphen Kohlenstoffs. Ganz allgemein gesagt, lässt sich derselbe herstellen durch unvollständige Verbrennung, bezw. Zersetzung kohlenstoffreicher Substanzen mittels Hitze. Bei diesem Vorgang entweichen die mit dem Kohlenstoff verbundenen Bestandteile: Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Form von flüchtigen Dämpfen und Gasen fast ganz, während der Kohlenstoff grösstenteils, die mineralischen Bestandteile der Substanzen aber vollkommen zurückbleiben. Geht diese Verbrennung nur bei unvollkommenem Luftzutritt vor sich, so heisst man diesen Vorgang einfache Verkohlung, geht sie in geschlossenen Gefässen unter vollständigem Luftabschluss unter Einwirkung von aussen zugeführter Hitze vor sich, so haben wir die „trockene Destillation“, wie sie z. B. bei der Leuchtgasbereitung allgemeiner bekannt ist.

Je nach den Körpern, die man der Verkohlung, bezw. trockenen Destillation unterwirft, unterscheidet man die Arten der Kohlen. Für die Feuerwerkerei am wichtigsten sind:

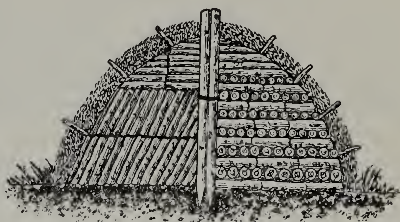
1. Die Pflanzenkohle (= vegetabilische Kohle).
2. Der Russ oder Kienruss.

Die Tierkohle (= animalische Kohle) und die Retortenkohle (Koks) seien hiermit nur erwähnt.

Darstellung der Holzkohle (vegetabilische Kohle). Man kennt

zweierlei Arten der Holzkohlen. In besonders holzreichen Gegenden wird das Holz zu kegelförmigen Haufen aufgeschichtet und bei mangelhaftem Luftzutritt verbrannt. Man nennt diese Art der Verkohlung Meilerverkohlung; die kegelförmigen Holzhaufen nennt man Meiler. Fig. 13 zeigt den Querschnitt durch einen solchen Meiler. Zunächst werden mehrere grosse Holzscheite senkrecht aufgestellt, um diese herum kommt das Holz, wie es Fig. 13 zeigt, zu liegen, so dass es einen Kegel bildet. Ueberdeckt wird der Kegel zunächst mit Reisig und dann mit Erde. Durch Herausziehen der senkrecht eingestellten Prügel entsteht nun ein Schacht, während man unten am Meiler Zuglöcher offen lässt. Nachdem durch den Schacht der Meiler entzündet ist, wird der Schacht mit Holz ausgefüllt und durch Erde, bezw. Rasen verschlossen. Die Verbrennung wird nun durch Einstechen von Löchern in die Rasendecke fortgeleitet; ist sie weiter nach unten zu vorgeschritten, so werden die oberen Löcher zugedeckt und unten neue eingestochen. Die Verbrennungsgase ziehen durch diese Löcher, sowie durch Erdritzen etc. infolge des von unten eindringenden Zuges ab. Die Verkohlung ist beendet, wenn aus den Oeffnungen am Fusse des Meilers hellblauer Rauch entweicht. Alsdann werden die Löcher zugedeckt und der Meiler ca. 24 Stunden sich selbst überlassen; hierauf wird die Abschlussdecke — Rasen und Erde — entfernt und die noch glimmende Holzkohle mit Wasser abgelöscht. Ein solcher Meiler ist ca. 2—3 m hoch und enthält etwa 100 cbm Holz, das bei gut geleitetem Betrieb durch die Köhler in ca. 1 Woche verkohlt ist und etwa 20—28 Gewichtsprozent Kohle liefert. Die Meilerverkohlung kommt nur noch in sehr holzreichen Gegenden vor, wo es auf eine Verwertung von Nebenprodukten aller Art nicht ankommt. Im Vordergrund der Herstellung von Holzkohle steht die Gewinnung derselben durch die trockene Destillation. In geschlossenen eisernen Retorten oder Cylindern wird das Holz, welches bereits in einer Temperatur von 400° verkohlt, erhitzt, wobei dann in gekühlten, mit den Cylindern verbundenen Kondensationsgefässen gleichzeitig mit der in den Cylindern zurückbleibenden Holzkohle, Holzessig, Theer etc. als Destillationsprodukte gewonnen werden. Vorteilhaft ist dieses Verfahren besonders da, wo billiges Heizmaterial für die Retorten (Steinkohle) zur Verfügung steht. Zur Darstellung der tierischen Kohle erhitzt man die tierischen Substanzen insbesondere Knochen (Knochenkohle), in eisernen, mit Deckeln versehenen Tiegeln, die in grösserer Anzahl in besonders konstruierte Schachtöfen eingesetzt werden; man unterwirft sie aber auch zuweilen der trockenen Destillation in ähnlicher Weise, wie das Holz, um als Nebenprodukt Knochentheer und das Tieröl (Hirschhornöl) zu gewinnen.

Fig. 13.



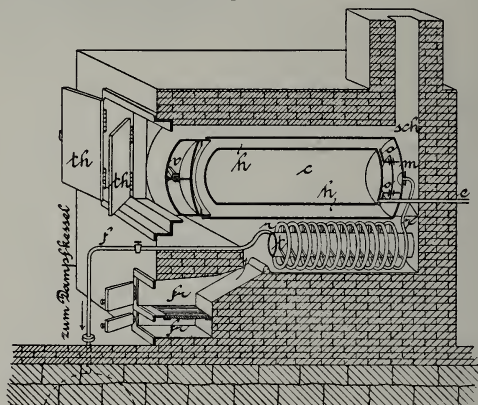
Kohlenmeiler.

In allen grösseren Pulverfabriken wird die Verkohlung in Cylindern vorgenommen, welche direkt angefeuert, seltener aber durch überhitzten Wasserdampf erhitzt werden. Diese Cylinder sind verschiedener Grösse und sind mit Vorrichtungen (Ableitungsröhren) versehen, um die Gase in den Schornstein oder aber behufs Ausnützung durch Verbrennen derselben unter

die Feuerung zu leiten. Die Cylinder sind ca. 1—2 m lang und 0,6—0,7 m weit. Die Spandauer Cylinder fassen bei einer Länge von 1,24 m und einer Weite von 0,6 m ca. 90 Kilo Holz. In Fig. 14 ist zur Veranschaulichung einer Cylinderverkohlung eine Anlage nach Violette im Längsschnitt darstellt:

hh ist das äussere Cylindergehäuse. Der innere hinten geschlossene und vorne offene Cylinder c dient zur Aufnahme des zu verkohlenden Materials. rr ist ein durch das mittels eines Hahnens abschliessbare Rohr f mit dem Dampfkessel verbundenes, spiralförmig gewundenes Rohr, welches die Erhitzung des Verkohlungscylinders mittels Dampfes gestattet. fr ist ein Feuerraum zur Erhitzung des Rohres f behufs Erzielung überhitzten Dampfes. Bei m mündet das Spiralrohr in den äusseren Cylinder ein. t ist eine an beiden Seiten geschlossene Trommel, welche den Zweck hat, das Feuer direkt zu den Rohrwindungen zu leiten und mittels den auf der Abbildung sichtbaren Klammern befestigt ist. sch ist der Schornstein für die

Fig. 14.



Violettes Cylinderverkohlungsanlage.

Ableitung der Feuergase. Die dickwandigen gusseisernen Thüren th th gestatten einen luftdichten Verschluss der Cylinder, so dass eine Abkühlung der Cylinder von aussen möglichst vermieden ist. oo sind Stangen (im ganzen vier) mittels denen der innere Cylinder am äusseren befestigt ist. v ist der abnehmbare Verschlussdeckel des äusseren Cylinders. Für jede Verkohlung kann der innere Cylinder 25—30 Kilo Holz (Faulbaumholz) aufnehmen, der in einem siebförmig durchlöcherten, eisernen Cylinder verpackt wird, der sich gerade in den inneren Cylinder c einschieben lässt. Diese Vorrichtung ermöglicht das bequeme Füllen und Entleeren des Verkohlungscylinders c. Durch das Rohr e entweicht der zugeleitete Dampf.

Kleine Pulverfabriken, die man auch noch „Pulvermühlen" nennt, verkohlen das Holz in eisernen Kesseln, welche in die Erde eingegraben und die etwa 1,25 m Durchmesser haben und ca. 1 m tief sind, deren Deckel durchlocht ist, um den sich bei der Verkohlung bildenden flüchtigen Produkten Abzug zu gewähren. Bei der Cylinderverkohlung gibt Faulbaumholz eine durchschnittliche Ausbeute von 27,4 % (Kahl). Violette gibt als Ausbeute ca. 32 % an. Erlenholz liefert 26,2 %. In preussischen Pulverfabriken

leitet man die Verkohlung so, dass eine Verkohlungsstufe von 29 % innegehalten wird, und die Abweichung von dieser Zahl darf höchstens um 1 % höher, bis 1 % weniger, also höchstens ± 1 betragen. Schwierigkeit macht die Abkühlung der gebrannten Kohle. Bewährt hat sich das Güttlersche Verfahren (patentiert!), welches in der Einleitung von Kohlensäure in die noch heissen, die Kohle enthaltenden Cylinder besteht. Diese Einleitung hat überdies noch den Vorteil, dass man den Verkohlungsprozess jederzeit unterbrechen und man also nachsehen kann, wie weit die Verkohlung gediehen; ausserdem sind die mit Kohlensäure beladenen Kohlen der Selbstentzündung nicht ausgesetzt.

Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffes. Der nicht krystallisierte (amorphe) Kohlenstoff ist ein grauer bis schwarzer, undurchsichtiger und unschmelzbarer Körper, ohne Geruch und Geschmack, der sich in keinem gewöhnlichen Lösungsmittel auflöst und der sich — unter vollständigem Abschluss von Sauerstoff und anderen mit dem Kohlenstoff Verbindungen eingehenden Elementen natürlich — durch die bis jetzt erreichbare höchste Temperatur nicht verflüchtigen lässt.

Allgemeine Eigenschaften der Holzkohle. Wichtig in der Pyrotechnik ist nur die Holzkohle. Von einer Beschreibung der Eigenschaften des Kienrusses sehen wir ab, obgleich er zuweilen Verwendung findet. Seine Verwendung ist wegen des ihm anhängenden mehr oder weniger grossen Säure- und Theergehaltes, nicht zu empfehlen. Eschenbacher lässt überall, wo Russ oder Kienruss in Feuerwerksrezepten ihm begegnet, den Russ durch Rotkohle (siehe S. 115) ersetzen. Die Holzkohle ist glanzlos, grauschwarz, höchst porös, sie ist ein schlechter Elektrizitäts- und Wärmeleiter und enthält ausser Aschenbestandteilen verschieden grosse Mengen unzersetzter Wasserstoffverbindungen.

Man unterscheidet Rotkohle und Schwarzkohle. Erstere ist ein Produkt unvollständiger Verkohlung des Holzes, wobei das Holz nur auf 270—330° erhitzt wird. Sie ist bräunlich, leicht zerreiblich und zum Unterschied von der sich erst bei einer Temperatur von 350° und darüber sich bildenden Schwarzkohle in Aetzkalilauge löslich. Auf die als Pulverkohle ausgedehnte Verwendung findende Rotkohle kommt man weiter unten zurück.

Selbstentzündung. In frisch geglühtem Zustand hat die Holzkohle die Eigenschaft, grosse Mengen von Gasen zu absorbieren und es erfolgt diese Absorption stets unter Wärmeentbindung. Im luftverdünnten Raum oder beim Erwärmen entweichen diese Gase wieder. Die Wärmeentbindung ist besonders bei feinverteilter Kohle oft so stark, dass sie sich bis zur Selbstentzündung steigern kann (pyrophorische Eigenschaften der Kohle, vergl. S. 13 u. 14).

Die Holzkohle besitzt ferner auch die Fähigkeit, Farbstoffe, Alkaloide und Metalloxyde aus Lösungen niederzuschlagen, Riech- und Fäulnisstoffe aufzunehmen, und es kommen ihr auch geringe antiseptische Wirkungen zu. An der Luft erhitzt, entzündet sich die Holzkohle und verbrennt zu Kohlensäure (CO_2). In reinem Sauerstoffgas geht die Verbrennung entzündeter Holzkohle unter lebhafter Lichtentwickelung vor sich. Bei ungenügender Luftzufuhr bildet sich das giftige Kohlenoxydgas (CO). Holzkohle ist ferner ein kräftiges Reduktionsmittel. Mit ihrer Hilfe scheidet man Metalle aus ihren Oxydverbindungen in der Glühhitze ab, wobei sie sich

mit dem Sauerstoff der Oxyde zu Kohlensäure verbindet. Von gewissen Metallen (Eisen) wird die Holzkohle bei stärkerer Glühhitze in grösseren Mengen aufgelöst, sie scheidet sich jedoch beim Erkalten teilweise als Graphit wieder aus (vergl. Eisen, S. 98).

Erhitzt man die Holzkohle bei Luftabschluss auf 1200—1500°, so wird sie härter und dichter; in diesem Zustande leitet sie dann die Elektrizität und die Wärme gut, lässt sich aber infolge des letzteren Umstandes schwieriger entzünden und verbrennen. Eine solche Kohle ist daher zur Feuerwerkerei nicht zu gebrauchen [1].

Eigenschaften der Pulver und Feuerwerkskohle. Die Art, bezw. die Beschaffenheit der Holzkohle übt den grössten Einfluss auf die Qualität des Pulvers und auch der pulverähnlichen Feuerwerkssätze. Am besten eignet sich, ganz allgemein gesagt, diejenige Kohle, welche am leichtesten entzündbar ist, den geringsten Rückstand hinterlässt und am schnellsten verbrennt.

Es hängen nun aber diese Eigenschaften nicht allein von der Art der Verkohlung, sondern auch von den zur Verkohlung gelangenden Pflanzen ab. Als solche sind zu nennen in erster Linie das Faulbaumholz, ferner Weiden-, Pappel-, Erlen-, Haselnussstauden und Lindenholz (Deutschland, Frankreich und Belgien, ersteres, Haselnuss- und Erlenholz auch in Oesterreich), Traubenkirschholz, Dogwood = Prunus padus, neben Erle und Weide auch in England; Spanien benützt zur Pulverfabrikation Hanf, Flachs, Weinreben, Oleander neben einem Teil der oben genannten Holzarten, in Italien ist Hanf als Verkohlungsmaterial üblich. Man sieht hieraus, dass harte Hölzer mit dichtem, festem Gefüge sich nicht eignen. Ist die Verkohlung richtig geleitet worden, so liefern alle diese Holzarten eine leicht zerreibliche Kohle. Bedingung ist hierbei noch, dass das Holz im Frühjahr, wo das Holz am saftreichsten und am ärmsten an Mineralbestandteilen (Asche) ist, gefällt wird. Solches Holz, das entweder aus dünnen Zweigen und Aesten besteht, oder gespalten und geschält sein muss, lässt man oft sehr lange im Freien lagern, um es so durch den Regen auszulaugen. Was die Art der Verkohlung betrifft, so spielen hierbei die Dauer der Verkohlung, sowie die Temperatur, bei welcher verkohlt wird, eine grosse Rolle. Zur besseren Verständlichmachung dieser wichtigen Faktoren seien hier die Ergebnisse von Versuchen, die Violette [1] mit einem aus demselben Faulbaumholz erhalten hat, in Tabellenform aufgenommen. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Verkohlung erst bei 260° beginnt. Zu welchen Zwecken die bei den verschiedenen Temperaturen gewonnenen Kohlen gebraucht werden, ist unter der Rubrik „Bemerkungen“ der Tabelle angegeben, siehe S. 115.

Aus der Tabelle ist ferner ersichtlich, dass, je höher die Temperatur beim Brennen der Kohlen gesteigert worden ist, desto reicher ist sie am Kohlenstoffgehalt und desto höher steigt die Entzündungstemperatur, d. h. desto schwerer entzündlich ist sie, je niederer die Temperatur gehalten wurde, desto leichter entzündlich ist sie. Letztere, dem Holze näher stehende, leicht entzündliche, mürbe und poröse Rotkohle neigt, insbesondere wenn sie gepulvert und in grösseren Massen gelagert ist, sehr leicht zur Selbstentzündung. Man bewahre daher solche Kohle in luftdicht verschlossenen Gefässen (Blechbüchse, Glasgefässe) auf.

---

[1] Eschenbacher, Die Feuerwerkerei, Hartlebens Verlag.

Temperatur der Verkohlung	Spezifisches Gewicht	Entzündlichkeit	Gefundene Bestandteile von 100 Teilen Kohle				Ausbeute aus 100 Teilen Holz bei 150° getrocknet	Bemerkungen
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff, Sauerstoff u. Verlust	Asche		
150°	1,507	—	47,51	6,12	46,29	0,08	100	verkohlt
260°	1,4—1,41	340—360°	67,89	5,04	26,49	0,56	40,23	rotbraune Kohle für Jagdpulver und als Ersatz des Kienrusses in Feuerwerkssätzen geeignet. Schokoladenbraunfarbige Kohle wird zu dem braunen prismatischen Pulver genommen.
280°			72,64	4,70	22,10	0,57	36,16	
290°	1,4—1,50		72,49	4,98	21,93	0,61	34,09	ins Schwarze übergehend
350°		360—370°	76,64	4,14	18,44	0,61	20,66	schwarz. Eigentliche Schwarzkohle; dient zu Schiess- und Sprengpulvern, auch zu Militärpulvern (340—400°)
432°	1,709	400°	81,64	1,96	15,25	1,16	18,87	
1023°	1,841	600—800°	81,97	2,23	14,15	1,60	18,75	
1500°	1,869							schwarz und sehr hart
Schmelzpunkt des Platins (1775°)	2,002	1250°	96,52	0,62	0,94	1,95	15,00	

Anwendung in der Pyrotechnik. Zu kräftigen Treibsätzen; als Kienrusssatz benützt der Feuerwerker die Rotkohle; Schwarzkohle wird er zu langsameren Sätzen und zu den mehlpulverähnlichen Mischungen benützen. Man pulvert die Kohle im Mörser oder in Pulverisiertrommeln nach Bedarf und schlägt sie durch ein feinmaschiges Sieb. Ausser der feingepulverten Kohle wird aber auch grobkörnige Kohle benützt. Man siebt das feine Pulver zuerst ab und benützt diejenige Partie Kohle, welche eben noch durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite geht. Mit grobkörniger Kohle erzielt man in den Feuerwerkssätzen goldgelbe Funken. Dass Feuerwerkssätze, je mehr Kohle ihnen zugesetzt wird, desto langsamer verbrennen, wurde S. 17 gesagt. Sollte der Feuerwerker in die Lage kommen, den Bedarf an Rotkohle selbst machen zu müssen, so lasse er sich einen kleinen, ca. 5 l fassenden Eisenblechcylinder anfertigen, der verschliessbar ist, und in seinem Deckel eine Abzugsöffnung sich befindet. Den Cylinder fülle er mit altem, geschältem Faulbaum- oder 1jährigen Weinrebenholz, und erhitze ihn in einem geeigneten Ofen durch vorsichtiges Feuern, bis auf die Temperatur, bei welcher Zinn eben schmilzt, wenn man es auf die obere Fläche des Cylinders legt. Nach etwa 2stündigem Erhitzen entfernt man das Feuer und lässt erkalten [1].

Geformte Kohle. Gröbere Kohlenstückchen, die man zu Funkensätzen braucht, kann man auch durch Formen der Kohle gewinnen. Dieselbe wird folgendermassen dargestellt:

Man nimmt feingepulverte Kohle und befeuchtet das Pulver vorsichtig, dass es eben nur zusammenbackt mit folgender Mischung:

---

[1] Eschenbacher, Die Feuerwerkerei.

Kalisalpeter . .	10	Teile
Gummi arabic. .	5	„
Wasser	100	„

und wellt zu Kuchen aus. Den Kuchen drückt man mittels eines linsenförmigen hölzernen mit Blei ausgegossenen Läufers durch ein durchlochtes Blechsieb mit entsprechender Lochgrösse. Die herabfallenden Körner fängt man auf einer Unterlage von Papier auf und trocknet sie dann.

Prüfung und Beurteilung. Nach der äusseren Beschaffenheit und nach ihren physikalischen Eigenschaften. Schwarzkohle soll innen und aussen gleichförmig gebrannt sein, rein klingen und gleichförmigen Bruch mit Holzstruktur und Quersprünge zeigen. Rotkohle sowie die Kohle aus Roggenstroh löst sich fast vollständig in kochender Kali- oder Natronlauge, um so weniger, je höher die Verkohlungstemperatur. Folgende Tabelle zeigt die Prüfungsresultate von Kohlen verschiedener Herkunft, die von Proust[1]) auf ihre Leichtentzündlichkeit geprüft worden sind. Derselbe hat je 0,775 g der Kohlen mit 4 g Salpeter gemischt und das Gemisch in kupferne Röhrchen von 60 mm Länge und 6 mm Durchmesser gefüllt. Auf dieses Gemisch wurde etwas Mehlpulver gegeben, worauf dasselbe angezündet und dann die Dauer der Verbrennung in Sekunden notiert, sowie das Gewicht des Rückstandes ermittelt worden ist.

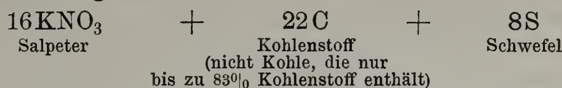
Gemenge von 4 g Salpeter und 0,775 g Kohle	Dauer der Verbrennung in Sekunden	Gewicht des Rückstandes in Grammen
Hanfstengeln	10	0,775
Asphodilstengeln . . .	10	0,775
Weinreben	12	1,275
Kocherbsenstengel . . .	13	1,355
Fichtenholz	17	1,936
Faulbaumholz	20	1,550
Spindelbaumholz . . .	21	1,746
Hafelholz	23	1,936
Pimentstengel	25	2,325
Maisstroh	25	2,450
Kastanienholz	26	2,325
Nussbaumholz	29	2,130
Maiskörner	45	2,774
Steinkohlen	50	2,900
Zucker	70	3,100

Das Schiesspulver.

Die geschichtliche Seite der Schiesspulverfabrikation ist in grossen Zügen in der Einleitung abgehandelt. Man unterscheidet Jagd-, Militär- und Sprengpulver, die sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse ihrer Bestandteile, Salpeter, Schwefel und verschiedene Kohlenarten, die Art ihrer Körnung etc. von einander unterscheiden. Ganz verschieden von diesen Sorten ist das rauchlose Schiesspulver, welches aus löslicher Nitrocellulose (Schiessbaumwolle) dargestellt wird.

[1]) Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe.

Zusammensetzung. Vom theoretischen Gesichtspunkt aus ist das kräftigste und am wenigsten Rückstand hinterlassende Pulver ein solches, das aus einer Mischung von



$$16KNO_3 + 22C + 8S$$

Salpeter — Kohlenstoff (nicht Kohle, die nur bis zu 83% Kohlenstoff enthält) — Schwefel

besteht. Die lediglich auf Grund praktischer Erfahrungen fabrizierten und erprobten Militärpulver kommen alle diesen theoretischen Verhältniszahlen sehr nahe.

Man hat es nun ganz in der Hand, durch Wechseln der Mischungsverhältnisse die Wirkung des Pulvers nach irgend welcher Richtung hin zu beeinflussen, doch spielt hierbei auch die physikalische Beschaffenheit des Pulvers eine Rolle. Vergrössert man z. B. im Pulver den Salpetergehalt, so wird die Entzündlichkeit und die Verpuffung rascher, mehr Kohle verlangsamt sie. Gekörntes Pulver brennt schneller ab, als staubförmiges, feinkörniges rascher als grobkörniges, was auf den Einfluss der Grösse und der Zahl der vorhandenen Zwischenräume, welche das Umsichgreifen der Entflammung befördern, zurückzuführen ist.

Nachstehende, dem Handwörterbuch der Chemie von Fehling-Hell entnommene Zusammenstellung gibt die Zusammensetzung einer Reihe von Schwarzpulver (im Gegensatz zum rauchlosen Pulver so genannt) an.

Gewehrpulver	Salpeter	Schwefel	Kohle
Deutsches	74	10	16
Französisches (Chassepot)	74	10,5	15,5
Englisches	75	10	15
Oesterreichisches	75,5	10	14,5
Belgisches	75,5	12,5	12,5
Schwedisches	75	10	15
Italienisches	76	12	12
Amerikanisches (Vereinigte Staaten)	76	10	14
Chinesisches	75,5	10	14,5
Persisches	75	12,5	12,5
Geschützpulver			
Französisches	75	12,5	12,5
Englisches	74	10,5	15,5
Jagdpulver			
Deutsches	78,5	10	11,5
Französisches	78	10	12
Sprengpulver			
Deutsches	66	12,5	21,5
Französisches	65	20	15
Französisches, rundes	62	18	20
Italienisches	70	18	12
Russisches	66,8	16,6	16,6

Die Fabrikation des Schiesspulvers zerfällt in folgende vier Hauptoperationen:

1. das Zerkleinern der Rohstoffe,
2. das Mischen der Bestandteile,
3. das Dichten und Körnen der Mischung (des „Satzes“),
4. das Trocknen und Polieren des gekörnten Pulvers.

Das Zerkleinern des Salpeters, Schwefels und der Kohle geschieht entweder bei jedem der Bestandteile für sich, oder es werden entweder Schwefel

und Kohle zusammen, oder Salpeter und Kohle zusammen pulverisiert. Früher nahm man das Zerkleinern, Mischen und Dichten des Pulversatzes alles in einer Operation in Mahl- und Stampfwerken vor, man ist aber hiervon wegen der häufig eingetretenen Explosionen davon abgekommen.

Das Pulverisieren der Substanzen wird in sogenannten Pulverisiertrommeln vorgenommen. Die Trommeln sind cylinderförmige Gefässe, entweder von Eisen oder von Holz, die mit Sohlleder überzogen sind. In den Trommeln rotieren beim Betrieb derselben Bronzekugeln von 4—13 mm Durchmesser.

Das Mischen des Pulversatzes geschieht ebenfalls in Trommeln, die den Pulverisiertrommeln ähnlich eingerichtet sind; es sind jedoch hierbei alle Eisenteile weggelassen und sie bestehen entweder aus Holz oder ganz aus dickem Sohlleder. Ihre Grösse ist in Spandau z. B. so, dass man 100 kg Satz mit 150 kg Bronzekugeln von 65 mm Durchmesser ca. 1440mal bei 10 Touren in der Minute rotieren lassen kann. Die Satzmischung ist vollendet, wenn sie sich sammtartig anfühlt, eine graue gleichmässige Farbe besitzt und selbst mit bewaffnetem Auge (Loupe) betrachtet ein gleichförmiges Aussehen erkennen lässt. Anstatt der Trommeln werden auch Walzmühlen verwendet (näheres hierüber siehe Guttman, Die Industrie der Explosivstoffe).

Das Verdichten des Pulversatzes erfolgt in grossen Werken vermittelst hydraulischer und Walzenpressen. Der innig gemischte Pulversatz, nachdem er zuvor mit 8—10 % Wasser angefeuchtet ist, wird bei Verwendung hydraulischer Pressen auf Bronze- oder Kupferplatten in Schichten von 9 cm Höhe ausgebreitet und dann mittels der Pressen, welche durch in weiterer Entfernung davon befindliche Pumpwerke betrieben werden, auf $^1/_3$ der Schichte, also auf 3 cm Höhe zusammengepresst. Bei den aus drei über einander liegenden Walzen bestehenden Walzenpressen, deren untere Walze unbeweglich, die mittlere und obere Walze beweglich ist, wird der angefeuchtete Pulversatz durch ein sogenanntes endloses Tuch, welches unter einem mit dem Satz angefüllten Kasten hervorgezogen wird, zwischen die Walzen gebracht. Die Walzen werden durch ein mittels Hebelvorrichtungen angebrachtes Gegengewicht aneinander gedrückt. Das gepresste Pulver kommt als ein 1—2 cm dicker Kuchen aus den Walzen, der durch seine eigene Schwere abbricht. Die Walzen bestehen aus Hart- oder Rotguss, die mittlere hat einen Papierüberzug. In kleineren Pulverwerken werden noch Schraubenpressen zum Verdichten des Pulvers benützt, bei der Jagdpulverfabrikation ist z. B. in Frankreich noch die Verwendung von aus Bronze bestehenden Walzen in Form der Mühlsteine üblich, welche auf einem Lager von Ulmenholz laufen.

Das Körnen des Pulvers. Das Körnen des Pulvers ist eine schon seit dem 15. Jahrhundert bekannte Manipulation und geschah früher einfach dadurch, dass man angefeuchtetes Pulver durch einander schüttelte. Auf den Fabrikbetrieb angewendet, bildete sich dieses Verfahren dahin aus, dass man etwas von dem durch Schütteln erhaltenen, ungleichmässig feinkörnigen Pulver in Trommeln verbringt, in welchen eine Brausevorrichtung angebracht ist. In äusserst feiner Verteilung (sogenannte Verstäubung) lässt man das Wasser in die rotierende Trommel eintreten und fügt nun das zu körnende staubförmige Pulver hinzu. Die Wassertröpfchen verursachen hierbei die Entstehung der Körner, die man durch fortgesetztes Rotieren auf je gewünschte

Grösse anwachsen lassen kann. Dieses Verfahren findet bei der Herstellung des grobkörnigen Sprengpulvers heute noch Anwendung. Für die anderen Pulversorten benützt man entweder Siebe, in grösseren Fabriken sind ganze Siebsysteme [1]) aufgestellt oder Stachelwalzen. Die Siebe entsprechen den gewöhnlichen Sieben in der Form, sie sind rund, besitzen einen Holzrahmen, welcher aber durch Kupferreife verstärkt ist, während das Maschengewebe durch einen aus Pergament, Leder, Kupfer oder Eisen bestehenden, durchlöcherten Boden ersetzt ist. In diese Siebe wird das mit hölzernen Hämmern zerkleinerte, gepresste Pulver gebracht wo es mittels mit Blei beschwerten, linsenförmigen Läufern aus Hartholz durch die Siebe infolge einer auf die Siebe auszuübenden, rüttelnden, bezw. stossenden Bewegung hindurchgedrückt wird. Die Stachelwalzen sind Maschinen, deren Walzen einander entgegen laufen, und die so dicht mit Stacheln besetzt sind, dass die einzelnen Stacheln nahezu ineinander greifen, so dass hierdurch die die Walzen passierende Pulvermasse gekörnt wird. Durch Siebvorrichtungen wird dann das gekörnte Pulver von dem Pulverstaub befreit. Die Walzen bestehen aus Bronze. Das sogenannte Pebble (= Kieselstein) oder Würfelpulver, welches aus nahezu gleichen Würfeln besteht, wird durch zwei rechtwinklig zu einander stehende Walzenpaare hergestellt, die mit Messern besetzt sind.

Das Körnen hat, wie schon erwähnt, den Zweck, die Wirkung des Pulvers zu beeinflussen, ferner zieht gekörntes Pulver weniger leicht Feuchtigkeit an, als das staubförmige, mehlige Pulver und ausserdem wird hierdurch einer Entmischung des Pulvers entgegengewirkt. Beim Pulver in mehliger Form würden bei einem etwaigen Transporte, oder in den Pulversäcken, wo sich das Pulver nur lose verpackt befindet, seine drei Bestandteile infolge ihrer verschiedenen spezifischen Gewichte sich mehr oder weniger trennen und gesondert sich ablagern, ein Vorgang, den man als Entmischung des Pulvers bezeichnet.

Nachdem das Pulver gekörnt ist, muss die ihm behufs des Verdichtens und Körnens einverleibte Feuchtigkeit wieder grösstenteils entfernt werden. Dies geschieht meistenteils in langen, luftig gebauten und mit Klappfenstern versehenen Trockenhäusern, die überdies am Dache mit Jalousien versehen sind, mittels welchen der Luftzug reguliert wird. In diesen Trockenhäusern befinden sich hölzerne Hurdenetagen, die mit wollenen Decken ausgelegt sind. Auf diese Decken kommt das zu trocknende Pulver so lange zu liegen, bis sein Feuchtigkeitsgehalt mindestens auf 3 % herabgegangen ist. Während des Trocknens wird das Pulver von Zeit zu Zeit mit hölzernen Krücken durcheinander gearbeitet. Ueber den Grad der Feuchtigkeit überzeugt man sich durch Feuchtigkeitsbestimmungen, welche mit Durchschnittsproben von Zeit zu Zeit vorgenommen werden.

Nach dieser Prozedur erfolgt das Ausstäuben und Sortieren des Pulvers mit Hilfe von Kasten, die an Riemen aufgehängt sind, 12 Fächer besitzen, von denen jedes Fach drei verschieden grosse Siebe über einander enthält, und die in schwinge Bewegung versetzt werden. Das oberste Sieb hat den Zweck, die zu grossen Körner zurückzuhalten, im mittleren Sieb bleibt das als Geschützpulver sich eignende zurück, während das dritte Sieb mit den

[1]) Erwähnt sei die Lefebresche Körnmaschine.

engsten Maschen das Gewehrpulver zurückhält und den Staub hindurchlässt, welcher wieder zur Verarbeitung neuen staubfeinen Pulvers in die Fabrikation zurückwandert.

Hierauf folgt das Polieren (= Glätten), welches nicht nur den Zweck hat, dem Pulver ein glattes, gleichmässiges Aussehen zu geben, sondern auch die Widerstandsfähigkeit des Pulvers gegen Feuchtigkeit und Staubbildung durch Abschleifung seiner Ecken und Kanten zu erhöhen, infolge welchen Umstandes es sich auch weniger empfindlich beim Transport verhält. Das Polieren, welches durch die Reibung der einzelnen Pulverkörner aneinander bewerkstelligt wird, geschieht in grossen hölzernen Trommeln, die in Rotation versetzt werden (ca. 3600 Umdrehungen in 4 Stunden). Manche Pulversorten, so z. B. das Sprengpulver werden unter Zugabe einer kleineren Menge feinst gepulverten Graphits poliert (geglättet). Durch diese Manipulation wird die Spreng- bezw. Wurfkraft des Pulvers etwas herabgedrückt. Auf das Polieren folgt das schärfere Trocknen des Pulvers. In grösseren Fabriken geschieht dies in Räumen, die durch Dampf- oder Warmwasserheizrohrsysteme erwärmt werden können. Bei heiterem, sonnigem Wetter erfolgt zuweilen das Trocknen auch dadurch, dass man das Pulver auf Hürden ausgebreitet, den direkten Sonnenstrahlen ausbreitet. Ist das Pulver dann getrocknet, so kommt es in Säcke oder Tuchschläuche, die etwa 5 Kilo auf einmal aufnehmen können, und wird hier durch Hand- oder in grösseren Werken durch maschinellen Betrieb, so lange geschüttelt, bis eine herausgenommene und auf Papier gelegte Probe beim Neigen des Papieres und Weiterrutschen des Pulvers keinen Staub zurücklässt. Zum Schlusse erfolgt noch ein zweites Sortieren mittels Siebmaschinen, worauf das Pulver, um kleinere Unterschiede in Form und Korngrösse, sowie an Feuchtigkeitsgehalt auszugleichen, in grossen Partien, oft bis zu 5000 und mehr Kilogramm durch einander gemengt wird und erst nach dieser Manipulation wird es in Tonnen verpackt.

An Korngrösse wurde z. B. seiner Zeit beim Mausergewehr ein Durchmesser von 0,5—1 mm verlangt. Das Chassepotgewehrpulver hatte im Durchmesser 0,4—0,6 mm; deutsches Geschützpulver hat 4—9 mm; feines Jagdpulver 0,3—0,5 mm. Folgende Tabelle[1]) zeigt die Veränderung in der Zusammensetzung, welche die ursprüngliche Pulvermischung im Gange der Fabrikation in ihrer prozentualen Zusammensetzung erleidet:

	Salpeter	Schwefel	Kohle
Vorschriftmässiger Satz . .	74	10	16
Gemengter Satz	74,03	10,13	15,84
Verdichtetes Pulver . . .	73,60	10,25	16,15
Gekörntes Pulver	73,66	10,38	15,96
Lufttrockenes Pulver . . .	73,94	10,20	15,86
Poliertes Pulver	74,43	9,73	15,84
Fertiges Pulver	74,49	9,72	15,79

Dies ist so in grossen Zügen der Gang der Fabrikation unseres gewöhnlichen Spreng-, Geschütz- und Gewehrpulvers. Selbstverständlich hierbei ist, dass in den einzelnen Ländern und je nach der Grösse der Fabriken kleinere Abweichungen stattfinden, und dass auch die zur Verwendung kommenden Apparate und Maschinen von verschiedenartiger Konstruktion

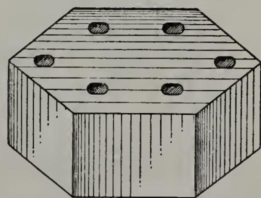
[1]) Handwörterbuch der Chemie von Fehling-Hell, 1891.

sind; auf diese einzugehen, hätte dem Zweck des vorliegenden Werkchens nicht entsprochen, vielmehr müssen Interessenten auf die Speziallitteratur verwiesen werden.

Gepresste Pulver. Das gewöhnliche Geschützpulver, wie es durch die oben geschilderte Fabrikation erzeugt wird, ist für die schweren Festungs- und Küstenverteidigungsgeschütze zu kräftig. Der auf die Geschützwandungen ausgeübte Gasdruck ist wegen der leichten Verbrennlichkeit zu heftig, auf das Geschoss selbst zu gering. Infolgedessen ist Gefahr für das Geschütz selbst vorhanden, da die Explosionsgase sich schneller entwickeln, als das Geschoss sich in Bewegung setzen kann. Die weitere Folge ist rasche Abnützung der Rohrwandungen und Verminderung der Sicherheit. Die Erwägungen, ein langsamer verbrennendes Pulver zu haben, führten zuerst in Amerika zur Herstellung des prismatischen Pulvers, welches zu Prismen von 4 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe komprimiert und aus Schwarzpulver hergestellt ist. Die gleichen Erwägungen haben zur Herstellung des schon früher in England fabrizierten sogenannten Pebblepulver (Kieselpulver) geführt (vergl. S. 119). Das amerikanische Prismenpulver, auch Mammutpulver genannt, hat sich nur in Russland und in Preussen eingeführt, bis die vereinigten Köln-Rottweiler ein solches Pulver hergestellt haben, das die Bedingungen: geringste Wärmeentwickelung bei grösstem Gasvolumen am besten erfüllt. Es ist dies das braune, prismatische Pulver PPC/82, welches zur Zeit in allen grösseren Staaten eingeführt ist. Dasselbe besteht ebenfalls aus Salpeter, Schwefel und Kohle, hat aber weniger Schwefelgehalt und die Kohle ist eine aus Stroh hergestellte, noch zur Klasse der Rotkohle (s. d.) gehörende Kohle von schokoladenbrauner Farbe. Das braune prismatische Pulver wird in sechsseitigen Prismen von 2,5 cm Höhe und 3,4 cm Breite mit einem mittleren Kanal von 1 cm Weite hergestellt. Die Prismen wiegen 42—45 g, das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,75 und 1,88. Eine grössere Anzahl dieser Prismen in seidenen Beuteln vereinigt, bildet die Kartuschen. An der Luft entzündet, brennt das Pulver, ohne zu explodieren, sehr langsam ab, der entwickelte Rauch ist der Stärke nach so gross, als beim Schwarzpulver, er verzieht sich aber rascher, als der des letzteren, weil er sehr viel Wasserdampf enthält, welcher die den Rauch verursachenden, fein verteilten Kalisalze rasch anschluckt, bezw. absorbiert.

Das braune prismatische Pulver besteht im wesentlichen aus 79 % Salpeter, 3 % Schwefel und 18 % der schokoladebraunen, aus Stroh oder Holz hergestellten Kohle. Für jede Art der grosskaliberigen Geschütze [1]) werden besondere prismatische Pulver fabriziert, die teilweise Zwischenglieder zwischen braunem und schwarzem Pulver darstellen.

Fig. 15.



Prismatisches Pulver.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit solchen geformten, sechseckigen, prismatischen Pulvers, welches in Fig. 15 in natürlicher Grösse dargestellt ist, mag angeführt werden, dass ein auf der Weltausstellung in Chicago von Krupp ausgestelltes Geschütz, das mit 115 kg solchen Pulvers geladen war, ein 215 kg schweres Geschoss 20226 m weit geschleudert hat. Zum Durchfliegen dieser Strecke

[1]) Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie, 1891.

gebrauchte es 70 Sekunden, seine höchste Höhe hat 6540 m betragen. Man kann daher z. B. mit solchen Geschützen mit Leichtigkeit über den Montblanc wegschiessen.

Die Fabrikation des prismatischen Pulvers, die in der Regel bis zur Körnung, wie beim gewöhnlichen Pulver verläuft, erfordert zur Herstellung der Prismen mit starkem Druck arbeitende, komplizierte Maschinen, welche wegen des zu erzielenden gleichmässigen, spezifischen Gewichts und des deshalb erforderlichen, lange andauernden Druckes und wegen der Gleichmässigkeit der Pressung äusserst genau arbeiten müssen.

Auf die Versuche, die Zusammensetzung des Schiesspulvers ganz oder teilweise zu ändern, wurde schon in der Einleitung hingewiesen, und es sind auch eine ganze Reihe von Herstellungsmethoden solcher Pulver patentiert; ein Teil dieser Pulver ist mit mehr oder weniger grossem Erfolg in der Praxis eingeführt. Man hatte hierbei den Zweck verfolgt, entweder ein billigeres Produkt zu fabrizieren, oder ein vollkommeneres, insbesondere bestimmten Zwecken dienendes Pulver zu bekommen. So hat man versucht, in dem Schwarzpulver den Kalisalpeter durch Natronsalpeter (vergl. S. 43) zu ersetzen, weil er billiger ist und weil bezüglich der Sauerstoffabgabe das Verhältnis von Natronsalpeter zum Kalisalpeter wie 5 : 6 ist. Weiterhin hat man die Holzkohle durch Lohe, Torf, Sägmehl, Harz etc. ganz oder teilweise ersetzt. Ferner zielt man auf die Herstellung von Pulvern ab, welche eine erhöhte Explosionsheftigkeit (= Brisanz) besitzen, durch Zusätze von Kaliumchlorat (vergl. S. 36). Die Chloratpulver nennt man auch muriatische Pulver; Pulver, in dem der Kalisalpeter ganz oder teilweise durch Barytsalpeter ersetzt ist, gibt es auch; diese verbrennen langsamer, als das gewöhnliche Schwarzpulver und hinterlassen auch einen grösseren Rückstand.

Neuerdings werden Sprengpulver hergestellt, die aus innigen Mischungen von Ammonsalpeter und Fetten, oder fetten Oelen, mit oder ohne weitere Zusätze bestehen (Köln-Rottweiler Pulverfabriken u. a.), ferner hat v. Dahmen sich eine aus Ammonsalpeter, einem Kohlenwasserstoff und Chromat bestehende Pulvermischung patentieren lassen.

Nachstehende Vorschriften geben ein Bild über die Art der Zusammensetzung solcher verschiedener Pulver.

Ueber Pikratpulver und rauchloses Pulver siehe unter den Kapiteln über Pikrinsäure und Schiessbaumwolle.

Natronsalpeterpulver (= Pyronone genannt)[1])

Chilisalpeter . .	52,5	Teile
Schwefel	20,0	„
Gerberlohe . . .	27,5	„

Pulver von Ferré und Mercader[3])
(genannt Pyrolithe humanitaire)

Sprengpulver von Schäffer und Rüdenberg[2])

Kalisalpeter . .	78	Teile
Schwefel . . .	8	„
Holzkohle . . .	10	„
Seignette Salz .	4	„

Wynands Saxifragin[4])

Barytsalpeter . .	76,0	Teile
Kalisalpeter . .	2,0	„
Holzkohle . . .	21,0	„

[1]) Dingl. polytech. Journal 156, S. 77.
[2]) Dingl. polytech. Journal 173, S. 236.
[3]) u. [4]) Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie 6. Bd. S. 213.

Chloratpulver von Pohl[1]) (weisses Pulver)

Chlorsaures Kali	. 49,00	Teile
Weissen Zucker	. 23,00	„
Ferrocyankalium	. 28,00	„

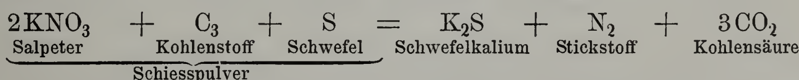
Ein sehr gefährliches Pulver ist Hahns Pulver[2]) (dieses Pulver dürfte kaum längere Zeit im Gebrauch gewesen sein)

Chlorsaures Kali	. 367	Teile } !
Schwefelantimon	. 168	„ }
Kohle	18	„
Wallrath	46	„

Himly-v. Trütschlers Pulver[3]) besteht nach der Patentschrift aus chlorsaurem Kali, Salpeter und einem festen Kohlenwasserstoff (Pech, Paraffin, Kautschuk, Asphalt etc.), welche nach den zur Erzielung vollkommener Verbrennung berechneten Verhältnissen zusammen gemischt sind. Mellands Schiesspulver[4]), welches hergestellt wird, indem man Papier durchtränkt mit einer aus chlorsaurem Kali (9 Teile), Kalisalpeter (4 ½ Teile), gelbem Blutlaugensalz = Ferrocyankalium (3 ¼ Teile) und chromsaurem Kali (1/16 Teil) bestehenden, wässerigen Lösung, und es dann mit 1/20 Teilen Stärke und 3 ¼ Teilen Holzkohle mischt, sei der Merkwürdigkeit halber noch erwähnt.

Vorprüfung des Schiesspulvers (Schwarzpulver). Brauchbares, gutwirkendes Schiesspulver soll schieferfarbig, also blaugrauschwarz sein. Bläulich schwarzes Aussehen deutet auf einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff (Kohle), tiefschwarzes Aussehen lässt auf vorhandene Feuchtigkeit schliessen. Sind schimmernde Punkte auf der Oberfläche, die von einer Ausscheidung des Salpeters herrühren, so kann man den Schluss auf eine nicht sorgfältige Mischung ziehen. Das mit Rotkohle hergestellte Pulver muss braunlichschwarz sein. Das Pulver soll nicht abfärben, wenn man eine Probe auf einem Papier hin und her gleiten lässt. Lässt man eine Probe aus der Höhe von 1 m auf eine Unterlage fallen, so darf sie nicht stäuben. Beim Zerreiben zwischen den Fingern muss es knirschen und einen feinen, sich nicht scharf anfühlenden (Schwefel) Staub geben. Eine kleine Pulvermenge auf Papier angezündet, soll mit gerade aufsteigendem Rauch schnell verpuffen. Hierbei darf das Papier nicht entzündet werden, der auf diesem hinterlassene Rückstand darf nur sehr gering sein; schwarze Farbe eines etwaigen Rückstandes deutet auf das Vorhandensein von zu viel, oder von schlecht darunter gemischter Kohle, gelbe Streifen oder Flecken sprechen für einen zu grossen Gehalt an Schwefel. Hiermit kommen wir auf die chemische Theorie der Schiesspulververbrennung.

Chemische Theorie der Schiesspulververbrennung. Entsprechend den ungefähren Mischungsverhältnissen von Salpeter, Schwefel und Kohle im Pulver hat man lange Zeit angenommen, dass die chemische Umsetzung des Schiesspulvers nach folgender Gleichung vor sich geht:



$$\underbrace{\underset{\text{Salpeter}}{2KNO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{C_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S}}_{\text{Schiesspulver}} = \underset{\text{Schwefelkalium}}{K_2S} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3CO_2}$$

So einfach ist nun der Vorgang aber nicht und dies wusste man auch. Gay-Lussac und Chevreuil gaben schon an, dass bei der Verbrennung des

[1]) Dingl. polytech. Journal 159. S. 429.

[2]) Deutsche Industriezeitung 1868, S. 43, durch Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie Bd. 6.

[3]) Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren 1894 (Metzlers Verlag, Stuttgart).

[4]) Dingl. polytech. Journal 181, S. 150.

Pulvers ausser Stickstoff und Kohlensäure auch Kohlenoxydgas entsteht, und der Rückstand nicht ausschliesslich aus Schwefelkalium besteht, sondern auch noch andere Kalisalze enthalte.

Ein Bild von der Art und Menge der Zersetzungsprodukte, welche beim Verpuffen von Pulver entstehen können (wir sagen können, denn andere Bedingungen, unter denen die Verpuffung erfolgt, veranlassen begreiflicherweise Veränderungen der Art, Zusammensetzung und Menge dieser Verbrennungsprodukte) gibt die von Bunsen und Schischkoff veröffentlichte schematische Aufstellung ihrer Untersuchungsresultate.

Die genannten Forscher verbrannten das Pulver für ihre Versuche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und operierten nur mit einer Sorte Schwarzpulvers. Sie fanden folgendes:

1 g Pulver bestehend aus:
- Salpeter = 0,7899
- Schwefel = 0,0984
- Kohle: C = 0,0769, H = 0,0041, O = 0,0307

gibt verbrannt:

Rückstand 0,6806 g:

K_2SO_4 = schwefelsaures Kalium	.	0,422 g
K_2CO_3 = kohlensaures Kalium	. .	0,126 „
$K_2S_2O_3$ = unterschwefligsaures Kalium	. . . .	0,032 „
K_2S = Schwefelkalium	. . . . .	0,021 „
KCNS = Schwefelcyankalium	. .	0,003 „
KNO_3 = salpetersaures Kalium	. .	0,037 „
C = Kohlenstoff	. . . .	0,007 „
S = Schwefel	. . . .	0,001 „
$(NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4HCO_3)$ = saures, kohlensaures Ammonium	. . .	0,028 „

Gase 0,3138 „ :

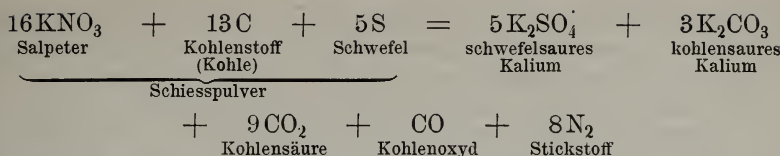
N = Stickstoff	. . .	0,099 g	= 79,4 ccm
CO_2 = Kohlensäure	.	0,201 „	= 101,71 „
CO = Kohlenoxyd	.	0,009 „	= 7,49 „
H = Wasserstoff	. .	0,002 „	= 2,34 „
H_2S = Schwefelwasserstoff	. . .	0,0018 „	= 1,16 „
O = Sauerstoff	. .	0,0014 „	= 1,00 „
			193,1 ccm

Zus. 0,9944 g

Flammentemperatur des frei in der Luft verbrannten Pulvers = 2993 °
Temperatur im geschlossenen Raume . . . . = 3340 °
Verbrennungswärme . . . . = 619,5° Wärmeeinheiten
Entwickelter Druck . . . . = 4373 Atmosphären

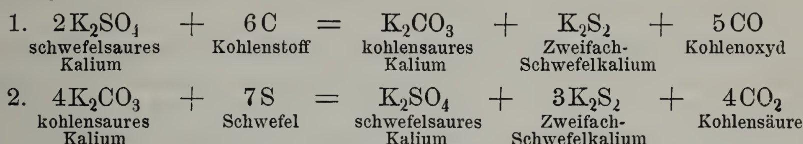
Nobel und Abel[1]) haben die beim Abfeuern der Geschütze in Betracht kommenden Verhältnisse mit fünf verschiedenen Pulversorten näher studiert und dabei gefunden, dass sich bei ein und derselben Pulversorte bei ihrer Verbrennung im geschlossenen Raum bei verschiedener Druckwirkung oder bei ähnlich zusammengesetzten Pulvern unter gleichem Druck, so grosse Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Explosionsprodukte zeigen, dass keine allgemeine Geltung habende Theorie der Pulververbrennung aufgestellt werden kann. Nachdem noch Berthelot diese Behauptung bestritten und die Möglichkeit der Aufstellung einer Pulververbrennungstheorie an Hand von chemischen Gleichungen nachweisen wollte, hat Debus[2]) durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass die Pulververbrennung hauptsächlich zwei chemichen Prozessen, einem Oxydationsprozess und einem Reduktionsprozess unterliegt. Unter dem Einfluss des Oxydationsprozesses bilden sich schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff nach der Gleichung:

[1]) Durch Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie.
[2]) Liebigs Annalen 1882, Bd. 212, S. 257; Bd. 213, S. 15; Bd. 265, S. 257.



$$\underbrace{\underset{\text{Salpeter}}{16KNO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff (Kohle)}}{13C} + \underset{\text{Schwefel}}{5S}}_{\text{Schiesspulver}} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{5K_2SO_4} + \underset{\text{kohlensaures Kalium}}{3K_2CO_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{9CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{8N_2}$$

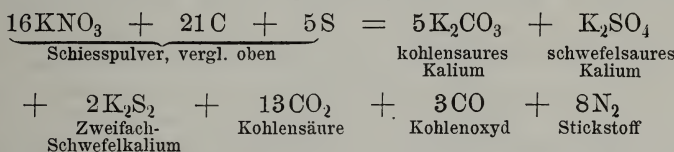
Beim Reduktionsprozess wirkt der nicht verbrannte Kohlenstoff auf das zunächst entstandene schwefelsaure Kalium, freier Schwefel auf das vorher gebildete kohlensaure Kalium ein, wobei einerseits Schwefelkalium, kohlensaures Kalium und Kohlenoxyd, andererseits schwefelsaures Kalium, Schwefelkalium und Kohlensäure entstehen, Prozesse, welche nachstehende Gleichungen veranschaulichen sollen:



1. $$\underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{2K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{6C} = \underset{\text{kohlensaures Kalium}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Zweifach-Schwefelkalium}}{K_2S_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{5CO}$$

2. $$\underset{\text{kohlensaures Kalium}}{4K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{7S} = \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Zweifach-Schwefelkalium}}{3K_2S_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{4CO_2}$$

Die zwei Phasen in einem Vorgang ausgedrückt, führen zu folgender Gleichung, welche den beim Verbrennen des Pulvers vor sich gehenden chemischen Prozess wie er sich im grossen ganzen gestaltet, veranschaulicht:



$$\underbrace{16KNO_3 + 21C + 5S}_{\text{Schiesspulver, vergl. oben}} = \underset{\text{kohlensaures Kalium}}{5K_2CO_3} + \underset{\text{schwefelsaures Kalium}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Zweifach-Schwefelkalium}}{2K_2S_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{13CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{8N_2}$$

Als Nebenprodukte der Zersetzung entstehen aus dem Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt der Holzkohle noch Wasserdampf, ferner gibt der Wasserstoff noch Veranlassung zur Bildung von Ammoniak, Sumpfgas (Methan) und Schwefelwasserstoff. Diese Nebenprodukte machen nur ca. 1—2 % des verbrannten Pulvers aus, sie haben mit der Explosion nichts zu thun und dürfen unberücksichtigt bleiben, wenn man auf Grund der vorstehenden theoretischen Gleichungen und der Erwägungen Pulvermischungen, welche ganz bestimmten Anforderungen genügen sollen, konstruieren will. Nehmen wir z. B. eine Mischung von $16KNO_3 + 8C + 8S$, so entwickelte diese von allen möglichen Mischungen, die 16 Moleküle Salpeter ($= 16KNO_3$) enthalten und die zu kohlensaurem Kalium, schwefelsaurem Kalium, zweifach Schwefelkalium, Kohlensäure und Stickstoff verbrennen können, die grösste Wärme und die geringste Gasmenge, eine Mischung von $16KNO_3 + 24C + 16S$ liefert die grösste Gas- und die kleinste Wärmemenge. Die grösste Leistung erhält man daher von letzterem Pulver.

Ganz allgemein ist noch zu sagen, dass die aus dem Pulver entwickelte Gasmenge ungefähr das 280fache vom Volumen der angewandten Pulvermenge ausmacht und dass die entwickelten Gase, wenn sie den Raum, in welchem sie sich entwickeln, ganz ausfüllen, einen Druck bis etwa zu 6400 Atmosphären ausüben.

Zu seinen Versuchen hat Debus[1]) den Noble-Abel'schen Apparat benützt. Dieser Apparat besteht aus einem starkwandigen Gefäss von weichem

[1]) Annal. der Chemie 212, S. 257; 213, S. 15.

Stahl, dessen Hauptöffnung nach Einfüllung des Pulvers mit einer Schraube gasdicht verschlossen werden kann. Zwei durch die Schraube hindurchgeführte isolierte Platindrähte ermöglichen die Entzündung des Pulvers durch die elektrischen Funken. An dem Gefäss (Kammer) sind noch 2 Oeffnungen angebracht, deren eine dazu dient, den Druck bei der Explosion zu messen, während mittels der anderen nach erfolgter Verbrennung des Pulvers die Gase behufs Ansammlung derselben in einen besonderen Apparat herausgelassen werden können. Die Grösse des Apparats ist so gewählt, dass bei dem Versuch von Noble-Abel 100—750 g Pulver darin verbrannt werden konnten.

Physikalische Prüfungsmethoden des Schiesspulvers.

Bei der Besprechung der Theorie der Pulververbrennung haben wir gesehen, dass wir aus der Zusammensetzung des Pulvers auf bestimmte Eigenschaften Rückschlüsse machen können. So ermöglicht bei einem Pulver unbekannter Zusammensetzung die Ausführung der chemischen Analyse unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der Materialien und der Korngrösse, Form, Glätte und spezifischem Gewicht (Dichtigkeit) desselben einen ziemlich sicheren Schluss auf die treibende Kraft (= Energie des Pulvers), doch ist diese Methode umständlicher als die direkte Bestimmungsmethode der treibenden Kraft auf mechanischem Wege. Zur Ermittelung dieser Eigenschaft dienen mehrere Methoden. Die älteste Probe ist die sogenannte Mörserprobe: Eine abgewogene Menge Pulvers wird in einen unter 45° geneigten Mörser von Bronce eingefüllt und auf das Pulver eine Kugel von bekanntem Gewicht gesetzt. Man feuert nun ab und berechnet aus der Entfernung, bis zu welcher die Kugel geworfen wird, im Vergleich zur Wurfweite bekannter Pulversorten, bezw. eines Normalpulvers, mit denen unter gleichen Bedingungen derselbe Versuch vorgenommen wird, die Energie des Pulvers. Der broncene Probemörser hatte z. B. 191,2 mm Rohrdurchmesser, die Pulverladung hat 92 g betragen, die broncene Kugel hatte ein Gewicht von 29,4 kg, ihr Durchmesser ist 189,5 mm. Der Winkel, unter dem der Mörser abgefeuert wird, hat 45° betragen. Unter diesen eben angegebenen Bedingungen wurde die Wurfweite des früheren Geschützpulvers zu 278,24 bis 285,76 m, des Gewehrpulvers zu 285,76—293,28 m gefunden. Anstatt der Mörser werden auch die gewöhnlichen Geschütze und Gewehre zu derartigen Vergleichsversuchen benützt. Erwähnung möge noch die namentlich in Oesterreich übliche Stangenprobe finden, welche darin besteht, dass bei der Abfeuerung eines senkrecht gerichteten kleinen Mörsers ein bestimmtes, an einer Zahnstange laufendes Gewicht in die Höhe getrieben und aus der Höhe, welche das Gewicht an der Stange erreicht hat, die Kraft des Pulvers berechnet wird. Als weitere Methode ist die Pendelprobe zu nennen: An einem Pendel ist ein Gewehr horizontal aufgehängt (sogenannter Flintenpendel). Aus diesem Gewehr wird nun auf eine im Schwerpunkt eines zweiten Pendels angebrachte Bleihülse, sogenanntes ballistisches Pendel, geschossen. Aus den Winkeln nun, welche das Flintenpendel und das ballistische Pendel aus der senkrechten Richtung entfernt werden, wird die treibende Kraft des Pulvers berechnet.

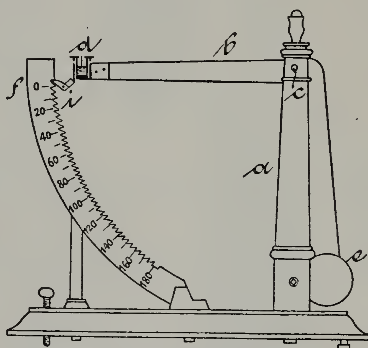
Eine andere Methode beruht auf der Messung des Rückstosses, mit dem ein kleines Probegeschütz oder ein kleiner Böller auf einen Hebel oder

ein Pendel wirkt. Zu diesem Zweck sind verschiedene Apparate konstruiert worden, so von Hoër, Hutton, Regnier u. a.; hierher gehört auch die Wagnersche Pulvergradierungsmethode. Da in mehreren Lustfeuerwerksbüchern, insbesondere in Pirkers Buch der Kunstfeuerwerkerei (v. Kleinmeyerscher Verlag in Klagenfurt 1892), die Rezepte für manche Feuerwerkssätze und die Lichtweite (Kaliber) der Hülsen sich auf Pulver von bestimmter, mittels des Wagnerschen Apparates zu ermittelnder Stärke (Grädigkeit) beziehen, so sei diese Probe, als mit der Lustfeuerwerkerei in direktem Zusammenhang stehend, näher beschrieben. Der Apparat ist hauptsächlich in Oesterreich im Gebrauch.

Der Apparat besteht aus folgenden, aus Fig. 16 zu ersehenden Teilen:

a ist eine auf einer Unterlagsplatte, die durch Schrauben vollständig horizontal gestellt werden kann, befestigte Säule. In dieser Säule ist ein Winkelhebel b, welcher mit einem Gegengewicht e um das Scharnier c drehbar ist, aufgehängt. Der unbelastete Schenkel b trägt einen kleinen Mörser oder Böller d und eine Sperrklinke i, welche in einen an der Bodenplatte befestigten Gradbogen f eingreift. Bei der Explosion des Pulvers wird der Hebel durch den Rückstoss nach abwärts gedrückt und in der sich durch den Aufschlag ergebenden Lage durch die Sperrklinke festgehalten. Die Grädigkeit des geprüften Pulvers kann man dann direkt an dem Gradbogen ablesen. Die Pulverladung für jeden Schuss beträgt 2,2 g. Etwas grosse Zündöffnung des Böllers und die geringe Pulverladung führen zu nicht sehr gleichmässigen Resultaten bei diesem Apparat. Es ist daher notwendig, 3—4 Versuche auszuführen, um aus den erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen, wenn man brauchbare Werte erhalten will. Die von Pirker [1]) angegebenen Satzmischungen beziehen sich auf 20—26- und 31grädiges Pulver.

Fig. 16.



Wagners Pulvergradierungsapparat.

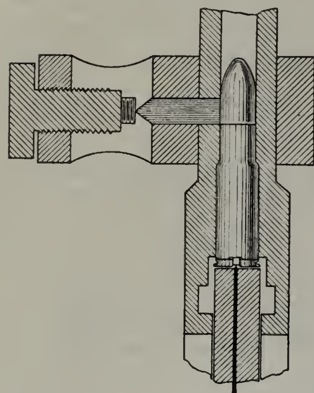
Die Geschossgeschwindigkeit wird mit elektrischen Chronographen oder mit Fallhöheapparaten gemessen, die Ermittelung des Druckes der Pulvergase bei der Explosion geschieht mit dem sogenannten Crushern (Noble) und dem Schnittapparat von Rodmann. Erstere bestehen aus einem Kolben, der nach der Stärke des Gasdruckes auf einen kupfernen Cylinder bestimmter Grösse einwirkt und ihn zusammenpresst. Der Apparat wird in den Verschlusskeilen der Geschütze angebracht. Zur Beurteilung der Resultate ist noch eine Quetschmaschine erforderlich, mit welcher auf gleichem Kupfercylinder verschiedene Drucke ausgeübt werden können. Im Rodmannschen Apparat wird mittels des Druckes der Gase ein Messer auf eine Kupferplatte eingedrückt, das einen Einschnitt bewirkt, dessen Grösse von dem Druck, den die Pulvergase ausüben, abhängig ist.

Ein ähnliche Vorrichtung ist in Fig. 17 veranschaulicht. Dieselbe be-

[1]) Kunstfeuerwerkerei.

steht aus einem in irgend eine Stelle der Rohrwandung der Waffe einzupassenden spitzigen Stahlstempel, der mit einer Kupferplatte in Berührung ist. Durch den Druck der Pulvergase wird der Stempel gegen die Platte gepresst, wodurch eine Vertiefung entsteht, aus deren Grösse auf die Grösse des Druckes (Gasspannung) im Rohr geschlossen wird. Fig. 17 zeigt die Anordnung des Apparats an einem Gewehrlauf.

Fig. 17.



Zur Ermittelung der Explosionsheftigkeit (Brisanz) benützt man ganz allgemein den Trauzl-Abelschen Apparat. Derselbe besteht aus gleich grossen, dickwandigen Bleicylindern, die eine 10 cm lange und 2,5 cm weite Bohrung besitzen. Man versieht die Bohrung mit 20 g des zu prüfenden Pulvers, benützt als Verschlussmittel Sand oder plastischen Thon, bei manchen Sprengstoffen auch Wasser (Verdämmungsmittel lautet hierfür der technische Ausdruck) und bringt die Ladung zum Explodieren. Infolge der Explosion wird der Cylinder ausgebaucht. Die Grösse der Ausbauchung, durch Ausmessen der Bohrung mittels Wasser vor und nach dem Versuch ermittelt, gibt die Vergleichswerte für die Explosionsheftigkeit der Explosivstoffe.

Ermittelung der Dichte des Pulvers. Diese kann eine dreifache sein, und man unterscheidet:

1. Das kubische Gewicht.

Das kubische Gewicht (gravimetrische Dichte) ist das Gewicht einer gemessenen Menge Pulvers, einschliesslich der zwischen den einzelnen Pulverkörnern befindlichen atmosphärischen Luft.

2. Das relative oder wirkliche spezifische Gewicht.

Hierunter versteht man das Gewicht der einzelnen Pulverkörner, bezogen auf eine gleich grosse Menge Wassers, mit Ausschluss der zwischen den Pulverkörnern befindlichen Luft, jedoch mit Einschluss der in den Poren der Körner befindlichen Luft.

3. Das absolute spezifische Gewicht.

Das absolute spezifische Gewicht ist das Gewicht der einzelnen Pulverkörner, bezogen auf das Gewicht einer gleich grossen Menge Wasser, mit Ausschluss aller Luft.

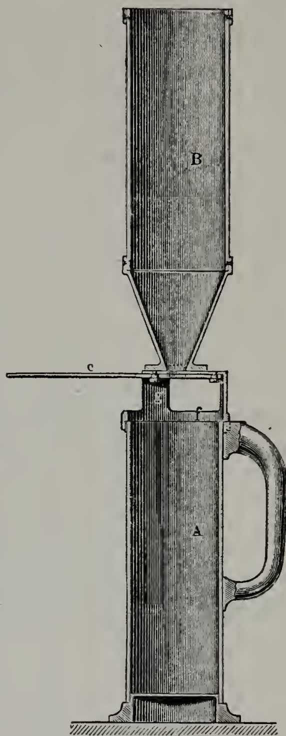
Zu 1.

Kubisches Gewicht.

Das kubische Gewicht des Pulvers wird gefunden durch Ermittelung des Raumes, welchen eine Menge Pulver von bestimmtem Gewicht einnimmt,

oder man verfährt umgekehrt und ermittelt das Gewicht der Pulvermenge, welche einen bestimmten Raum ausfüllt. Zum Zwecke dieser Bestimmungen sind eine Reihe von Apparaten konstruiert, wie wir sie auch ähnlich für die Ermittelung des Körnergewichts beim Getreide kennen (Getreideprober). Mit verschiedenen Apparaten erhält man keine gleichmässigen Resultate, dies liegt eigentlich ja auch auf der Hand, denn die Genauigkeit der Messung hängt ab von der Form des Gefässes, von der Höhe, aus welcher das Pulver in das Messgefäss einfällt und von der Form und dem Durchmesser der Einfüllöffnung (selbstverständlich auch von der Korngrösse des zu prüfenden Pulvers). Man muss daher immer mit einem und demselben Apparat arbeiten, wenn man zu brauchbaren und vergleichbaren Resultaten gelangen will. Fig. 18 ist ein solcher allgemein gebräuchlicher Apparat. A ist ein Litermass aus Messing oder Kupfer, B ist ein Trichter, welcher auf der gelochten Platte g aufgesetzt ist. Die Platte ist an den Ring f angenietet. C ist ein um einen Zapfen drehbarer Schieber, der mit einer Oeffnung versehen ist. Die Form und Grössenverhältnisse des Apparates und seiner einzelnen Teile sind genau vorgeschrieben! Will man das cubische Gewicht einer Pulversorte ermitteln, so wägt man das Litermass A genau ab, d. h. man tariert es, füllt das Pulver in den Trichter ein und lässt es mittels Oeffnen des Schiebers in das Litermass einlaufen, bis es über den Rand des Ringes läuft. Dann nimmt man den Trichter ab, streicht das Pulver am Rand des Masses glatt ab (etwa mit einem messingenen Lineal), schlägt einige Male leicht an das Mass, dass die Pulverkörner sich setzen — eine Nachfüllung findet hierbei nicht statt — und wägt das mit dem Pulver gefüllte Gefäss. Das Gewicht desselben, abzüglich des Gewichts des leeren Gefässes, ergibt das Gewicht eines Liters Pulver. Man macht mit ein und demselben Pulver drei solcher Bestimmungen und nimmt das Mittel aus diesen.

Fig. 18.



In Deutschland soll z. B. das kubische Gewicht des Pulvers betragen:

Gewehrpulver	zwischen	0,905—0,925 kg
Geschützpulver	„	0,915—0,935 „
Grobkörniges Pulver . .	„	0,960—0,980 „

Zur Bestimmung des relativen und des absoluten spezifischen Gewichts wurden verschiedene Wege betreten, bis es endlich gelang, genaue Methoden auszumitteln. Auf gewöhnliche Weise bestimmt, wie man das spezifische Gewicht pulverförmiger Körner, z. B. von Sand ermittelt, geht es nicht, man kommt zu fehlerhaften Resultaten. Das relative spezifische Gewicht und das absolute Gewicht bestimmt man nach der Methode von Heeren, wie folgt: Man benützt zu diesem Zweck ein Pyknometer, stellt es mit Alkohol

von 21,25° C. ein und füllt es halb mit Alkohol, bringt die abgewogene Menge des bei 50—60° getrockneten und im Exsikkator über Schwefelsäure erkalteten Pulvers hinein, bringt das Gefäss unter den Recipienten einer Luftpumpe und saugt aus dem Gefäss alle Luft, auch die in den Poren des Pulvers befindliche, aus. An Stelle der Porenluft tritt nun der Alkohol. Man füllt mit Alkohol dann auf und stellt das Pyknometer in gewöhnlicher, den Chemikern bekannter Weise ein (aber auf die Temperatur von 21,25° C.) und wägt. Dann sammelt man sämtliches im Pyknometer befindliche Pulver auf einen doppelten Filter, so dass es vom anhängenden Alkohol grösstenteils befreit wird, schüttet es dann verlustfrei in ein tariertes Gläschen, schüttelt und entfernt den an den Glaswandungen sich stets wieder anhängenden Alkohol mittels Fliesspapierstreifen, bis das Pulver äusserlich gerade trocken ist, und wägt; hierdurch erhält man das Gewicht des Alkohols, der in die Poren an Stelle der Luft eingedrungen ist. Man hat nun

das Gewicht des Pyknometers mit Alkohol . . . . . = a
das Gewicht des trockenen Pulvers . . . . = b
das Gewicht des mit Alkohol getränkten Pulvers . . . = c
das Gewicht des Glases mit Alkohol und mit getränktem Pulver . . . . = d;

hieraus berechnet sich das absolute spezifische Gewicht x, bezogen auf den Alkohol nach der Formel:

$$x = \frac{b}{a + c - d}.$$

Unter Einsetzung des spezifischen Gewichtes des Alkohols = e in nachstehende Formel erhält man das absolute spezifische Gewicht des Pulvers y (also des Pulvers ohne Poren) bezogen auf Wasser:

$$y = \frac{b \times e}{a + c - d}.$$

Das relative spezifische Gewicht berechnet sich nach der nachstehenden Formel welche zugleich auch für die hier zu beschreibende abgekürzte Heerensche Methode Geltung hat.

In den Fabriken, wo die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Pulver immer dieselben sind und das absolute spezifische Gewicht deshalb immer dasselbe und man dieses durch die vorgenommenen Bestimmungen ein für allemal kennt, kann man das abgekürzte Heerensche Verfahren benützen, indem man das oben beschriebene Verfahren nur zum Teil ausführt. Man sättigt das Pulver mit dem Alkohol nach Heeren und bestimmt dessen Gewichtszunahme, oder mit anderen Worten, man bestimmt einfach seine Porosität. Ist dann

b das Gewicht des trockenen Pulvers,
e das spezifische Gewicht des Alkohols (entsprechend dem in obiger Formel),
f die Gewichtszunahme des Pulvers durch Sättigung mit Alkohol,
g das wie oben gefunde, oder das als bekannte vorausgesetzt absolute spezifische Gewicht des Pulvers, so ist das relative spezifische Gewicht

$$x = \frac{b \times e \times g}{b \times e + g \times f}.$$

Besondere Apparate zur Ermittelung der Dichte oder des spezifischen Gewichts, zumeist unter Anwendung von Quecksilber anstatt des Alkohols, sind von Marchand, Hoffmann, Bode, Ricq, Bianchi und anderen konstruiert worden. Am gebräuchlichsten ist der von Bianchi. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem stählernen Cylinder, welcher leer, dann mit Quecksilber gefüllt und hierauf mit dem getrockneten und gewogenen Pulver und mit Quecksilber gefüllt, gewogen wird. Das Quecksilber lässt man erst einfliessen, nachdem der Cylinder luftleer gepumpt ist. Ausserdem bestimmt man das spezifische Gewicht des Quecksilbers in bekannter Weise mittels eines Pyknometers. Man hat dann:

Das Gewicht des Pulvers = P,
das spezifische Gewicht des Quecksilbers = d,
das Gewicht des stählernen Cylinders + Quecksilber = T,
das Gewicht des stählernen Cylinders + Quecksilber und Pulver = T^1

und hieraus die Formel

$$\text{spezifisches Gewicht} = \frac{P \times d}{T - T^1 + P^1}.$$

Das spezifische Gewicht beträgt bei Sprengpulver etwa 1,4, bei Gewehrpulver 1,5—1,06 und bei gepressten Pulversorten 1,7—1,9.

Das spezifische Gewicht des Pulvers ermöglicht folgende Schlüsse:

1. auf die Beschaffenheit und auf das Verhältnis der Satzmaterialien;
2. auf den Grad seiner geschützzerstörenden Eigenschaften, weil die schnellere oder langsamere Zersetzung bei der Entzündung abhängig ist von der geringeren oder grösseren Dichte der Pulverkörner;
3. auf seine Widerstandsfähigkeit gegenüber anhaltendem Transport und Witterungseinflüssen, weil diese ebenfalls abhängig ist von der Dichte bezw. Festigkeit seiner Körner.

Das kubische Gewicht gibt Aufschluss über das Endresultat der Fabriksoperationen.

Bestimmung der Feuchtigkeit. In den einzelnen Staaten wird nach verschiedenen Methoden gearbeitet, oft sind dieselben recht primitive, viele sind veraltet, so dass es hier keinen Zweck hat, darauf einzugehen; alle Methoden laufen darauf hinaus, eine abgewogene Menge des Pulvers im Exsikkator oder auf dem Wasserbad so lange zu trocknen, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt.

Von einer guten Durchschnittsprobe oder einer aus 5 Proben von jeder Lieferung bestehenden Mischung wägt man genau 50 g in einer Porzellanschale ab, bringt die Schale in einen Trockenkasten, trocknet bei einer Temperatur von 85—90° eine Stunde lang, lässt im Exsikkator abkühlen und wägt. Aus dem Gewichtsverlust erfährt man sodann den Gehalt an Feuchtigkeit, den man dann auf 100 g Pulver umrechnet (durch Multiplikation mit 2). Anstatt der Porzellanschale kann man selbstverständlich auch Uhrschalen verwenden. Eine schärfere Methode ist die, etwa 2—5 g Pulver in einer geeigneten, mit Zuleitung versehenen, gewogenen Glasröhre genau abzuwägen und einen auf ca. 50—60° erwärmten Luftstrom, nicht höher, weil sich sonst Schwefel mit verflüchtigen könnte, durchleitet, bis die wiederholt nach dem Erkalten vorgenommene Wägung keinen Gewichtsverlust mehr ergibt. Die Methode ist genauer, weil sie gestattet, das Pulver ab-

zuschliessen, um so zu verhüten, dass bei verzögerter Wägung das Pulver aus der Luft Feuchtigkeit anziehen kann.

Chemische Analyse des Pulvers.

I. Qualitative Untersuchung.

Man untersucht zuerst nach der Form, äusserem Ansehen, Härte, zerreibt das Pulver, und benützt unter Umständen Lupe und Mikroskop.

Alsdann behandelt man eine Probe des Pulvers mit Wasser, und filtriert ab. Alsdann dampft man einen Teil der Flüssigkeit etwa auf dem Deckel eines Platintiegels ein und schmilzt den Rückstand. Verpufft dieser Rückstand anstatt zu schmelzen, so ist noch eine organische Substanz zugegen: man prüft dann auf Zucker durch Erhitzen der Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Stunde lang im Salzbad) und prüft mit Fehlingscher Lösung (Abscheidung von Kupferhydroxydul). Auf Gerbstoff prüft man einen Teil des wässerigen Auszugs mit sehr verdünntem Eisenchlorid (schwarzblauer Niederschlag), auf Ferrocyankalium prüft man mit Eisenchlorid in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung (Berlinerblaureaktion). Chlorsaures Kali erkennt man auf dem Platinblech (Tiegeldeckel) an dem schäumenden Schmelzen, Barytsalpeter an dem schwierigen Schmelzen und der grünen Flamme. In einem Teil des Auszugs prüft man weiter auf Kalisalpeter mit Platinchlorid [1], auf Barytsalpeter mit Schwefelsäure (weisser Niederschlag), auf chlorsaures Kali durch Eindampfen und Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure (die grüngelben Dämpfe des Chlors), auf Pikrinsäuresalze (siehe Pikrinsäure) durch den bitteren Geschmack, ausserdem ist die Lösung gelb und färbt eingehängte Seide oder Wolle (ohne Beize) gelb. Pikrinsaures Kali wird ausserdem mittels Cyankalium nachgewiesen (Bildung von rotem, isopurpursaurem Kali). Auf Ammoniaksalpeter prüfe man durch Kochen eines Teils des wässerigen Auszugs mit Kalilauge (intensiver Geruch nach Ammoniak). Natronsalpeter erkennt man an der Salpetersäurereaktion und an der Gelbfärbung der Flamme. Ist Natronsalpeter vorhanden, so prüfe man auch auf kohlensaures Natron (Aufbrausen der Lösung nach dem Ansäuern) und auf schwefelsaures Natrium mittels Zusatz von Chlorbaryum zur angesäuerten Lösung (weisser Niederschlag), weil letztere beiden Präparate den Pulvern häufig zugesetzt werden, um die Empfindlichkeit des Natronsalpeters gegen Feuchtigkeit herabzudrücken. In dem nach dem Auslaugen verbleibenden Rückstand werden fremde Körper, wie Sägmehl, Lohe, Steinkohle, Lycopodium etc. mit Hilfe des Mikroskops nachgewiesen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen Holzkohle und Russ leichter als Steinkohle (= mineralische Kohle), Nitrocellulose verpufft. Harz weist man durch Ausziehen mit warmem Alkohol und Abdampfen desselben nach oder durch Kochen des Rückstands mit Sodalösung und nachheriges Ansäuern mit Salzsäure, wobei das Harz abgeschieden wird. Mineralische und vegetabilische Kohlen kann man durch

[1] Ammoniaksalpeter gibt dieselbe Reaktion, das Ammoniumplatinchlorid unterscheidet sich aber vom Kaliumplatinchlorid (beide Niederschläge sehen sich täuschend ähnlich) dadurch, dass ersteres beim Glühen reines Platin hinterlässt und mit konzentrierter Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) erwärmt Ammoniak liefert; erkenntlich am Geruch.

Schlämmen trennen. Leicht gebrannte Rotkohle erkennt man ausser an der Farbe noch an ihrer Löslichkeit in kochender Kalilauge. Die Art der zur Verkohlung verwendeten Pflanzen kann man häufig auf mikroskopischem Wege an der Struktur noch erkennen. — Dies ist so im allgemeinen der einzuschlagende Gang der Untersuchung eines Schwarzpulvers und seiner Verwandten. Je nach Umständen kann sich derselbe ändern. Komplizierte Pulveranalysen kann nur der Chemiker von Fach ausführen.

II. Quantitative Analyse des gewöhnlichen Schiesspulvers[1]).

a) Analyse in einer Operation vorzunehmen unter Zugrundelegung der Linkschen Methode.

Die gefundenen Bestandteile bezieht man nicht auf das feuchte Pulver, sondern auf das getrocknete. Der Analyse hat daher eine Bestimmung der Feuchtigkeit vorherzugehen, auf Grund deren Resultat man die erhaltenen Werte auf das getrocknete Pulver umrechnet.

In eine 0,9 cm weite, 14 cm lange Glasröhre, deren eines Drittel allmählich verlaufend bis zu einer 0,2 cm weiten Spitze ausgezogen und in welche an ihrem sich verengenden Teil ein 1,5 cm langer, lockerer, ausgeglühter Asbestpfropfen eingeschoben ist, werden, nachdem die Röhre getrocknet und gewogen ist, ca. 3 g (genau gewogen!) des zerriebenen Schiesspulvers eingefüllt, worauf dann bei gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre ein vollkommen trockener Luftstrom so lange geleitet wird, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so aus dem Gewichtsverlust des Pulvers den Gehalt an Feuchtigkeit und die Menge des trockenen Pulvers. Dann steckt man diese Glasröhre mittels eines durchbohrten Korkes auf ein vorher gewogenes, mit dem seitlichen Glasröhrchen versehenes Glaskölbchen (sogenanntes Fraktionierkölbchen) und übergiesst das getrocknete Pulver mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff (derselbe darf, auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad verdampft, keinen Rückstand hinterlassen!). Ist dann durch Aufgiessen neuer Mengen desselben das Kölbchen zu zwei Drittel mit der Flüssigkeit angefüllt, so destilliert man durch Erhitzen auf dem Wasserbad, das nicht heisser als 70—80° zu sein braucht, den Schwefelkohlenstoff in eine trockene, etwa aus einem grösseren Reagenzglas bestehende und behufs Abkühlung der Schwefelkohlenstoffdämpfe in ein Becherglas mit kaltem Wasser gestellte Vorlage. Es ist gut, dieses Verfahren mehrere Male zu wiederholen, damit man sicher ist, allen Schwefel in Lösung zu bekommen. Der Destillationsrückstand besteht aus dem Schwefel. Derselbe wird nun, nachdem er durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens über freier Flamme eben zum Schmelzen gebracht und er wieder erkaltet ist, gewogen. Um zu sehen, ob aller Schwefel dem Pulver entzogen ist, verbindet man das oben erwähnte Röhrchen mit einer Aspiratorvorrichtung und leitet zuvor getrocknete und heisse Luft (100° C.) hindurch, bis keine Gewichtsabnahme

---

[1]) Ein regelrechter Gang zur quantitativen Analyse der dem gewöhnlichen Schiesspulver ähnlichen Pulvermischungen ist nicht aufgestellt, derselbe muss vielmehr nach dem Ergebnis der qualitativen Analyse bestimmt werden. Vegetabilische Körper lassen sich, wenn sie in Mischungen mit anderen solchen vorhanden sind, häufig überhaupt nur schätzungsweise ihrer Menge nach bestimmen.

mehr erfolgt. Der Gewichtsverlust plus der sehr geringen Wassermenge, die durch den Trockenprozess bei 100° noch ausgetrieben wird, soll gleich der Menge des mittels des Schwefelkohlenstoffs ausgezogenen Schwefels sein, bezw. nur sehr wenig differiren. Durch Abziehen der direkt gefundenen Schwefelmenge von der aus der Differenz gefundenen erfährt man noch die geringe, bei 100° aus dem Pulver austreibbare Wassermenge. In dem extrahierten Pulver wird nun aber stets noch eine kleine Menge Schwefel zurückgehalten, die nur kleine Bruchteile von Prozenten ausmacht (Link fand 0,11 %). Man verfährt daher mit etwa 0,6 des in dem Röhrchen befindlichen Rückstandes nach der S. 135 angegebenen Schmelzmethode, indem man den Schwefel in Schwefelsäure überführt, diese mittels Chlorbaryum in schwefelsauren Baryt überführt, diesen wägt und hieraus den Schwefelgehalt berechnet. Selbstverständlich muss dieser dem durch Extraktion gefundenen zugezählt werden. Den in der Röhre zurückgebliebenen Teil des Pulverrestes, dessen Gewicht bekannt ist, benützt man zur Bestimmung des Salpetergehaltes.

Salpeter. Man setzt die Röhre auf ein Kölbchen auf oder auf eine gewöhnliche, mit der Wasserstrahlluftpumpe zu verbindende Saugflasche auf, in die man ein Reagenzrohr zur Aufnahme des Filtrats gestellt hat, und extrahiert den Pulverrest zuerst mit kaltem, dann allmählich mit heissem Wasser und regelt die Filtration so, dass sie langsam vor sich geht und man für die in Arbeit genommenen wenigen Gramm Pulver bis höchstens 30 ccm Wasser zur Auslaugung des Salpeters braucht. Das Filtrat giesst man sodann in eine tarierte Platinschale, spült mit etwas destilliertem Wasser nach, dampft auf dem Wasserbad ein, trocknet bei 120° C. im Trockenkasten und wägt. Das Gewicht gibt die im Pulver enthalten gewesene Salpetermenge an, die natürlich auf das getrocknete Pulver umzurechnen und als Prozente anzugeben ist.

Kohle. Der Rückstand im Röhrchen ist die Kohle. Zu ihrer Bestimmung lockert man zunächst den Asbestpfropf mit einem Draht und trocknet, wie schon mehrfach beschrieben, das Röhrchen samt Kohle bei 100° in einem Strom trockener Luft und wägt. Beträgt das Gewicht der Kohle etwas mehr als die Differenz zwischen dem Gewicht des Salpeters und Kohle minus dem Gewicht des gefundenen Salpeters, so kommt dies davon her, dass die reine Kohle die Feuchtigkeit fester zurückhält, als die mit Salpeter gemischte Kohle. Die Differenz, die nur gering (1—1,5 mg) ist, hat man als der Kohle noch anhaftendes Wasser zu betrachten. Sie ist deshalb von der gefundenen Kohle noch in Abzug zu bringen. Nun kann es noch von Interesse sein, die Elementarzusammensetzung der gefundenen Kohle, also ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff kennen zu lernen. Zu diesem Zweck verbrennt man dieselbe nach den Regeln der Elementaranalyse im Sauerstoffstrom. Näheres hierüber ist in der einschlägigen Fachlitteratur z. B. Frescenius' quantitative Analyse und in anderen Werken nachzusehen.

b) Getrennte Bestimmung von Salpeter, Schwefel und Kohle.

Salpeterbestimmung. 5 g des zerriebenen Pulvers bringt man auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, gibt so viel Wasser zu, dass sich das Pulver damit vollsaugt, und laugt das Pulver vollends unter Verwendung von heissem Wasser vollständig aus. Die ersten Filtrate fängt man in einer

gewogenen Platinschale, die weiteren in einem Glaskölbchen oder Becherglas auf, dampft erstere auf dem Wasserbad ein und gibt das getrennt aufgefangene Filtrat bei Vermeidung jeden Verlustes durch Verschütten etc. in die Platinschale und spült schliesslich das Glasgefäss noch mit etwas destilliertem Wasser nach. Man dampft dann zur Trockene ein und erhitzt den Salpeter bis auf 280°, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Beim Auslaugen des Salpeters ist es nicht immer zu vermeiden, dass auch sehr feine Kohlenteilchen durch das Filter gehen, der aus dem Pulver ausgelaugte Salpeter hat daher meist ein mehr oder weniger bräunliches Ansehen.

Schwefelbestimmung. 5 g des fein zerriebenen Pulvers, 5 g entwässertes, kohlensaures Natrium, 5 g Salpeter und 20 g Chlornatrium werden in einem Mörser innig gemischt und hierauf das Gemenge in einem Platintiegel anhaltend erhitzt, bis es weiss geworden ist. Man lässt nun erkalten, löst die Schmelze in Wasser, säuert sie mit Salzsäure an und fällt die aus dem Schwefel infolge des Oxydationsprozesses entstandene Schwefelsäure mittels Chlorbaryum aus; das niedergeschlagene schwefelsaure Baryum sammelt man auf dem Filter, wäscht es mit heissem Wasser gut aus, trocknet, verbringt es in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter darin, glüht und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Selbstverständlich kann man auch Goochsche Tiegel benützen. Die gefundene Gewichtsmenge an schwefelsaurem Baryum multipliziert mit 0,1373, gibt den Schwefelgehalt der zur Untersuchung genommenen Pulvermenge an.

Kohlebestimmung. Dieselbe geschieht, wenn es sich um genauere Analysen handelt, auf dem Wege der chemischen Elementaranalyse, unter Verwendung von chromsaurem Blei zur Zurückhaltung des Schwefels, durch Ueberführen in Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Bestimmung der Asche (Gehalt an Mineralbestandteilen) mittels der Kohle, welche man aus dem Pulver nach der Extraktion des Salpeters mit Wasser und des Schwefels mittels Schwefelkohlenstoffs erhalten hat.

Ausserdem ist aber auch die in der Kohle beim Extraktionsverfahren mit Schwefelkohlenstoff stets zurückbleibende geringe Menge Schwefel nach der eben genannten Schmelzmethode zu bestimmen. Bei uns in Deutschland begnügt man sich in den Staatsfabriken, das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Schwefel und der Kohle in einem mit warmem Wasser von 30—40° erwärmten Metalltrichter zu trocknen und auf das Filter reinen Schwefelkohlenstoff zu giessen, dem man etwa den vierten Teil Alkohol zugesetzt hat. Alsdann wäscht man mit reinem Alkohol nach, trocknet das Filter bei 90° und wägt. Beabsichtigt man diese Kohlebestimmung, so hat man zur Auslaugung des Salpeters selbstverständlich ein bei 90° getrocknetes und gewogenes Filter zu benützen. Mit dem Filterrückstande ist dann noch nach der Schmelzmethode eine Schwefelbestimmung vorzunehmen und die gefundene Menge Schwefel in Abzug zu bringen.

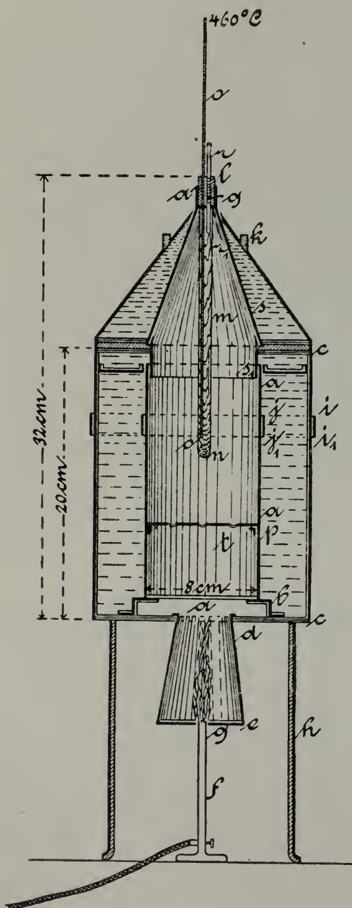
Bestimmung der Entzündlichkeit. Methode von Leyque und Champion[1]). Ein an einem Ende zu erhitzender Kupferstab ist mit Vertiefungen in Abständen von je 0,1 m versehen. Die Vertiefungen sind mit Oel oder mit d'Arcetscher Legierung[2]) angefüllt. In diese Vertiefungen (bei einer Stablänge von 60—70 cm sind 6 Vertiefungen vorhanden) sind

---

[1]) Compt. rend. 73, S. 1478.
[2]) Handwörterbuch d. Chemie v. Fehling-Hell.

Thermometer eingesetzt, um die Temperatur ablesen zu können. Versuchsweise wird nun jene Stelle des erhitzten Stabes ausgemittelt, an welcher das zu prüfende Pulver explodiert. Das Verfahren ist umständlich und nicht sehr genau. Horsley[1]) benützt ein mit Thermometer versehenes Oelbad und eine das zu untersuchende Pulver enthaltende Schale, welche auf dem Oelbad schwimmt. Das Oelbad wird nun so lange erhitzt, bis die Entzündung des Pulvers erfolgt. Die am Thermometer rasch abgelesene Temperatur gilt dann als die Entzündungstemperatur. Die Resultate sind ebenfalls nicht besonders genau, weil sich beim langsamen Erhitzen bei hoch entzündlichen Pulvern Schwefel verflüchtigen kann; verfährt man aber in der Weise, dass man das Oelbad möglichst nahe an die mutmassliche Entzündungstemperatur erhitzt und dann das Schälchen erst in das Oelbad einsetzt, so hat man den Nachteil, verschiedene Oelbäder benützen zu müssen. Genauer ist das Verfahren von Bein[2]), der zu diesem Zweck einen besonderen Apparat konstruiert hat. Der Apparat, den Fig. 19 veranschaulicht, besteht aus dem Schwarzblechcylinder a, welcher 8 cm im Durchmesser hat und 20 cm hoch ist. Dieser ruht vermöge der eisernen Stützen b auf dem Boden des grösseren Eisenblechcylinders c. Letzterer ist bei d von einer trichterartigen Röhre durchbrochen, in welche die Flamme eines grösseren Bunsenbrenners f bei g hineinreicht. Der ganze Apparat ist auf einem Dreifuss h und ist von aussen mit einem Asbestmantel bekleidet, der sich genau an die Wände des äusseren Schwarzblechcylinders anschliesst und von l bis c reicht. Bei c lässt sich der obere 12 cm hohe Teil abheben, die Asbestbekleidung setzt sich fort bis zum Abschluss des Röhrenansatzes d e, also bis g. Bei $i\,i_1$ und $j\,j_1$ befinden sich je 2 Einschnitte im äusseren und je 2 im inneren Cylinder, welche mit Glimmerplatten versehen sind. Bei k befinden sich zwei Oeffnungen zur Luftregulierung. In die bei l befindliche Oeffnung wird ein gewöhnliches Reagenzrohr m gesteckt, welches am Boden n mit Sand bedeckt und mit einem Drahte a in der Oeffnung l befestigt ist. Die Oeffnung des Reagenzrohres bei l wird mit einem doppelt durchbohrten Kork locker verstopft. Durch die

Fig. 19.



Apparat zur Ermittelung der Entzündlichkeit nach Dr. Bein.

[1]) Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie.
[2]) Zeitschrift für angew. Chemie 1889, S. 667.

eine Durchbohrung wird das bis 460° C. reichende Thermometer o, in die andere Bohrung ein kleines Trichterchen r gesteckt. Im Innern des Hutes l k c befindet sich der kleinere Hut s, welcher mit der cylindrischen Verlängerung s in den Cylinder a gut hineinpasst. Bei p befinden sich 2 kleine Eisenträger, auf denen die durchlöcherte runde Blechscheibe t ruht. Man arbeitet mit diesem Apparat wie folgt:

Durch die erzeugte Hitze des Bunsenbrenners, der auch mehrflammig sein kann, wird die Temperatur im Reagenzrohr m nahezu auf die vermutliche Entzündungstemperatur des Pulvers gebracht. Dies wird durch 2 kleine Vorversuche ermittelt. Zu diesem Zweck wirft man durch das Trichterröhrchen das Pulver hinein, so dass es auf die Sandschichte fällt (bei n). Ist die im Reagenzrohr herrschende Temperatur mit der Entzündungstemperatur der betreffenden Probe gleich oder grösser, so entzündet sich dieselbe unter Feuererscheinung, die man durch die eingesetzten Glimmerscheiben beobachtet. Nun entfernt man den Brenner f, wodurch eine Abkühlung des Reagenzrohrs m stattfindet. Nun wirft man einige Körnchen des Pulvers neuerdings durch den Trichter, schiebt den Brenner wieder ein und erhitzt weiter, bis die Explosion erfolgt. Durch diesen Versuch ist man der Entzündungstemperatur bis auf 1 oder 2 Grad nahe gekommen; man wirft wieder einige Körnchen ein, wiederholt den Versuch noch einmal und nimmt das Mittel aus den beiden zuletzt abgelesenen Temperaturen. Nach einiger Uebung lässt sich mit dem Apparat[1]) eine ganze Reihe von Bestimmungen innerhalb kurzer Zeit ausführen. Staubförmiges Pulver (Mehlpulver) entzündet sich bei 250—270°, gekörntes Pulver bei 270—280°.

Eigenschaften des Schiesspulvers. Dieselben sind in vorstehendem schon grösstenteils besprochen worden. Ueber die Entzündlichkeit ist jedoch noch ergänzend anzuführen, dass brennende Körper nur dann das Pulver gut entzünden, wenn sie sehr heiss sind. Eine Gasflamme z. B. entzündet das Pulver erst, nachdem sie einige Sekunden darauf eingewirkt hat. Schiessbaumwolle (siehe diese) über Pulver abgebrannt, entzündet letzteres nicht, weil die Verbrennung der Schiessbaumwolle zu schnell vor sich geht und das Pulver nicht hinreichend heiss wird. Mittels Zündschwamm lässt sich das Pulver erst entzünden, wenn er zu Kohle verglimmt ist. Am geeignetsten zur Pulverentzündung sind lebhaft glühende Körper und die Entzündung auf elektrischem Wege.

Wegen der Eigenschaft, ausserordentlich schnell abzubrennen, verwendet man das Pulver in der Pyrotechnik zur Anfertigung von Zündleitungen, welche dazu dienen, miteinander zur Erzielung besonderer Figuren und Effekte miteinander verbundene Feuerwerkskörper gleichzeitig zu entzünden.

Das Pulver ist, wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, das wichtigste Präparat der Kunstfeuerwerkerei, da die Mehrzahl der Feuerwerkssätze mit Hilfe von Schiesspulver angefertigt werden. Das Pulver bereitet sich der Feuerwerker nicht selbst, sondern er bezieht es aus den Pulverfabriken oder von den Depots. Gut ist es, wenn Berufspyrotechniker sich stets ein und derselben Pulversorte bedienen, weil sie diese aus ihrer Praxis genau kennen lernen; man suche daher durch Einkauf aus ein und derselben Quelle den Erhalt eines sich gleich bleibenden Fabrikats zu sichern. Seine weitere Verwendungsart ist bei den grundlegenden Feuerwerkssätzen (vergl. S. 15) angegeben worden.

---

[1]) Zu haben bei Max Kähler u. Martini in Berlin.

Aufbewahrung und Verpackung des Pulvers. Das Schiesspulver ist wegen seiner leichten Entzündlichkeit und der Eigenschaft, beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit anzuziehen und hierdurch an Triebkraft zu verlieren, unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassregeln aufzubewahren.

Das Verpacken geschieht in Säcken, welche in Pulvertonnen eingesetzt werden, und in die eine abgewogene Menge des Pulvers kommt. In Spandau z. B. kommen 52,5 kg Pulver in die Tonne, in Dresden 50 kg. Jedes Fass führt die genaue Bezeichnung hinsichtlich des Jahres und des Ortes der Fabrikation, Lieferungsnummer und Stempel der Pulverprüfungskommission. Ausserdem wird das kubische Gewicht angegeben. Das prismatische Pulver wird in etwa 60 cm lange, 30 cm breite und 15 cm hohe Kisten zwischen Filz verpackt. Der Deckel wird aufgeschraubt. Die Filzplatten haben den Zweck, eine Bewegung der Prismen und somit ein Abstossen der Prismenkanten zu verhindern.

Das Jagdpulver wird in Büchsen von Weissblech, die 1 kg fassen, oder in cylindrische Papierhülsen mit einer Bleifütterung verpackt, die 500, 200, 100 und 50 g aufzunehmen haben. Beim Transport werden diese Büchsen und Hülsen in Kasten zu 25 kg oder auch in Tonnen vereinigt. Im grossen wird das Pulver in Pulvermagazinen aufbewahrt. Es ist hier nicht der Platz, deren Einrichtung näher zu beschreiben, vielmehr müssen die Interessenten auf die Speziallitteratur verwiesen werden. Der Pyrotechniker wird sein Pulver, wenn es sich um kleinere Vorräte handelt, gemäss den gesetzlichen Vorschriften (siehe diese) aufbewahren; handelt es sich um grössere Räume, so benütze er ein besonderes, aus Stein hergestelltes, auf trockenem Untergrund befindliches Häuschen und verbringe, wie es Eschenbacher empfiehlt [1]), das Pulver in Säcke aus starkem Packpapier, bedecke dieselben mit einer Lage desselben Papiers, schliesse die Säcke und stelle jeden einzelnen Sack in innen mit Papier ausgeklebte, innen gefirnisste Fässchen, die oben sauber eben gearbeitet sind und auf die ein übergreifender, innen ebenfalls mit Papier ausgekleideter und gefirnisster, schwerer Deckel passt. Diese Aufbewahrungsart ermöglicht ausser dem Umstand, dass das Pulver trocken gehalten wird, noch die leichte Entnahme des Pulvers. Ueber die Transportverhältnisse, und den Verkauf von Pulver geben die im Anhang aufgenommenen Verordnungen Aufschluss.

Anwendung in der Feuerwerkerei siehe bei den Feuerwerkssätzen.

Ueber die Schiessbaumwolle = Nitrocellulose und die ihr verwandten in der Kunstfeuerwerkerei gebrauchten Körper nebst einer Notiz über das rauchlose Pulver.

a) Rohmaterialien (Baumwolle, Salpetersäure, Schwefelsäure).

1. Baumwolle (Cellulose).

Die Cellulose, Pflanzenzellstoff, bildet die Hauptmasse des Pflanzenkörpers. Die Zellwandungen aller Pflanzenteile bestehen wesentlich daraus. Die von verschiedenen Pflanzen stammende Cellulose ist wie es scheint identisch, nur besitzt sie je nach ihrer Herkunft verschieden organisierte Struk-

[1]) Eschenbacher, Die Feuerwerkerei.

tur, ist von verschiedener Dichtigkeit und ist von wechselnden Mengen inkrustierender Stoffe begleitet. Reich an letzteren ist besonders die Cellulose des Holzes. Baumwolle und Papier bestehen fast aus reiner Cellulose.

Die zur Verwendung gelangende Baumwolle soll reine, fettfreie Baumwolle sein. In der Fabrikation im grossen hat man früher die Baumwolle direkt aus den Kapseln entnommen; dies ist aber jetzt nicht mehr der Fall, sondern man verwendet reine, ungefärbte Abfälle aus den Spinnereien, welche den Vorteil bieten, dass sie zwecks ihrer Verarbeitung in diesen Betrieben einen gehörigen Reinigungsprozess durchgemacht haben, und die infolgedessen von den anhängenden fremden Bestandteilen der Kapseln und Schalen befreit und die überdies noch durch den Prozess des Kardens und Spinnens nicht mehr die geringwertigen kurzen Fasern enthalten. Nichtsdestoweniger enthalten aber diese Abfälle zufällige Verunreinigungen aus den Spinnereibetrieben, wie Holz, Nägel u. dergl., sowie von den Maschinen herrührendes Fett und das in der Baumwolle selbst enthaltene Fett. Diese Spinnereiabfälle sind in verschiedenen Qualitäten bei den Grosshändlern eigens zum Zweck der Schiesswollfabrikation zu haben.

Mag man nun zur Bereitung eine Baumwolle haben, welche man will, sei es solche direkt aus den Kapseln, aber von den nicht hineingehörigen Teilen der Baumwollpflanze, wie z. B. Samen- und Kapselbestandteilen etc. befreit, oder seien es Spinnereiabfälle, oder, was sich für den im kleinen arbeitenden Kunstfeuerwerker am besten eignet, sogenannte gewöhnliche kardätschte Baumwolle, so muss sie vor ihrer Verwendung zur Herstellung der Schiessbaumwolle zunächst möglichst entfettet worden. Dies geschieht im grossen in grossen Bottichen durch Kochen der Baumwolle in 2% gewöhnliche Soda (kohlensaures Natrium) enthaltendem Wasser und darauf folgendes gründliches Auswaschen in heissem Wasser, bis an die Baumwolle angedrücktes, rotes Lakmuspapier nicht mehr bläut, bezw. bis es rot bleibt, ein Zeichen, dass die alkalisch reagierende Soda aus der Baumwolle vollständig entfernt ist. Dann kommt die Baumwolle in Centrifugen, wo sie durch Ausschleudern von dem Wasser befreit wird, und schliesslich kommt sie in Trockenschränke, in welchen sie vorläufig getrocknet wird. Manche Fabriken, besonders englische, halten ein Kochen der Baumwolle mit Sodalösung behufs Entfettung nicht für nötig, doch legt man sonst auf diese Reinigung besonderen Wert.

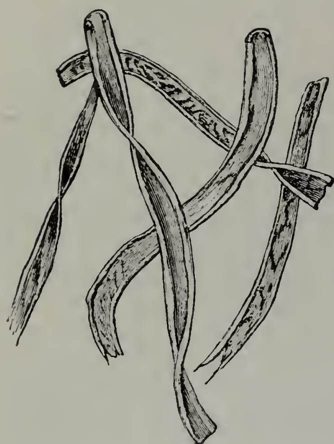
Das Reinigungsverfahren von Gladbach läuft darauf hinaus, dass die fettige Baumwolle zuerst mit Kalkwasser unter Druck gewaschen wird, dann in Hochdruckkesseln mit verdünnter Natronlauge unter Druck gekocht und in mit Schaufeln versehenen Wollwaschmaschinen gewaschen, hierauf in besonderen Vakuumapparaten mit Chlor gebleicht, dann mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert, alsdann bis zur vollständigen Entfernung der Säure nochmals gewaschen und dann centrifugiert und getrocknet wird.

Prüfung der Baumwolle. Unter dem Mikroskop dürfen sich keine der Baumwolle fremde Gewebsteile erkennen lassen. Das mikroskopische Bild der Baumwolle, in dem die röhrenförmigen, korkzieherartig gewundenen Fasern charakteristisch sind, veranschaulicht umstehende Abbildung Fig. 20.

Die Baumwolle darf weder Sand, Nägel, Holzbestandteile u. dergl. noch unzerfaserten oder gefärbte Fäden enthalten, sie soll vollständig gekrempelt sein und nicht zu lange und zu kurze Fäden enthalten. Ferner soll sie rein weiss sein, höchstens aber darf sie einen Stich ins Gelbliche haben und darf weder Fett noch andere Körper, vergl. oben, noch Soda

von der Waschung her enthalten. Auf Auftröpfeln einiger Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung darf sich die Baumwolle nicht rot färben (Prüfung auf Sodagehalt); in Wasser gegeben und mit einem Glasstab verteilt, soll sie untersinken, ein Zeichen, dass sie entfettet ist. Ungereinigte Wolle schwimmt auf dem Wasser, weil ihr spezifisches Gewicht durch den Fettgehalt etwas geringer als das des Wassers ist. Im Augenblick ihrer Verwendung soll sie nicht mehr als ½ % Feuchtigkeit enthalten. In England verlangt man, dass die Baumwolle, wenn man sie im Soxhletschen Extraktionsapparat 4 Stunden hindurch mit 100 ccm Aether behandelt, nur 1,1 % Fett ergebe und nicht mehr als 8 % Feuchtigkeit, wenn sie bei 100° im Luftbad getrocknet wird.

Fig. 20.



Die deutsche Militärverwaltung[1]) verlangt, dass die Baumwolle binnen 2 Minuten im Wasser untersinke, beim Nitrieren (siehe dies) keinen Brei erzeuge, höchstens 0,9 % mit Aether extrahierbares Fett liefere und nur geringste Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia, Eisen, gebundene Schwefelsäure (als Sulfat) und gebundene Phosphorsäure enthalte.

Die fettige Rohbaumwolle ist zur Selbstentzündung geneigt, sie ist daher in luftigen Räumen und in nicht zu grossen Massen zusammen aufzubewahren.

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. Siehe unter „Schiesswolle."

Bestimmung des Fettgehaltes. Diese geschieht im Soxhletschen Extraktionsapparat mit der zuvor bei 100° getrockneten Baumwolle durch Extrahieren mit Aether. Der Aether wird sodann abdestilliert und der Destillationsrückstand, welcher als Fett angesehen wird, nach einstündigem Aufenthalt im Wasserbadtrockenschrank gewogen. Näheres hierüber ist in Werken über analytische Chemie nachzusehen.

2. Salpetersäure.

Acidicum nitricum. Salpetersäurehydrat. Scheidewasser.
Formel = HNO_3. Molekulargewicht = 63.

Vorkommen. Die Salpetersäure kommt in freiem Zustand in der Natur nicht vor, wohl aber gebunden an Natrium und Kalium — Natriumsalpeter, Kaliumsalpeter etc. etc. —, an Magnesium, Calcium etc. in verhältnismässig grossen Mengen.

Bildung der Salpetersäure. Die Salpetersäure bildet sich beim

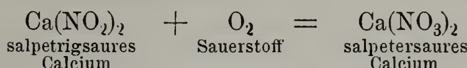
[1]) Hertzog, Centralblatt für die Textilindustrie, durch Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. I, S. 535.

Durchgang elektrischer Funken durch ein feuchtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff nach der Formel:



$$\underset{\text{Stickstoff}}{2N_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{5O_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3}$$

ferner infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf salpetrigsaure Verbindungen, also durch Oxydation derselben;



$$\underset{\text{salpetrigsaures Calcium}}{Ca(NO_2)_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{salpetersaures Calcium}}{Ca(NO_3)_2}$$

ferner durch Zersetzen salpetersaurer Salze (Nitrate), durch Schwefelsäure etc., z. B.



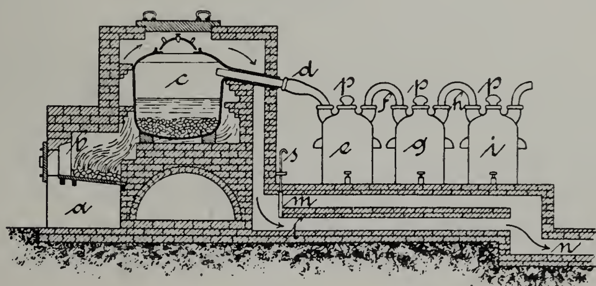
$$\underset{\text{salpetersaures Kalium (Salpeter)}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{saures, schwefelsaures Kalium}}{KHSO_4}$$

F a b r i k a t i o n d e r S a l p e t e r s ä u r e. Die reine Salpetersäure wurde noch vor nicht gar langer Zeit in den Laboratorien der Apotheken selbst dargestellt. Heutzutage bezieht man die Säure von den Fabriken oder Grossdroguenhandlungen in allen verlangten Reinheitsgraden. Auch der Pyrotechniker kommt nicht in die Lage, sich die Säure selbst herzustellen. Der Gang der fabrikmässigen Herstellung der Salpetersäure ist im allgemeinen folgender:

Die Salpetersäure wird fast ohne Ausnahme in den Fabriken der Billigkeit halber aus Chilisalpeter (vergl. S. 43), seltener aus Kalisalpeter durch Destillation mit Schwefelsäure hergestellt. Nachstehende Abbildung veranschaulicht in grossen Zügen die Apparatur, die natürlich da und dort in den Fabriken in einzelnen Teilen sich lokalen und anderen Verhältnissen anzupassen hat und deshalb da und dort anders sich gestaltet.

Ein grosser gusseiserner Kessel C (Fig. 21) ist oben mit einer verschliessbaren Oeffnung versehen und in einer Heizanlage eingemauert, welche

Fig. 21.

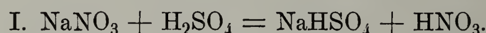


Salpetersäuredestillationsanlage.

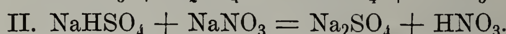
mit dem Deckel d d verschlossen werden kann. Der Kessel wird mit einem Gewichtsteil Chilisalpeter und ca. 1½ Gewichtsteilen gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure bis zu 2 Drittel seines Fassungsraumes angefüllt, und zwar geschieht dies in der Weise, dass zuerst der Salpeter eingebracht und dann die Schwefelsäure mittels eines Trichters nachfliessen gelassen wird. Der Kessel führt ferner ein seitliches eisernes Leitungsrohr, mit

welchem die mit den aus Steingut hergestellten, 3fach tubulierten sogenannten Woulfschen Flaschen e, g und i mittels Glasröhren verbunden sind. Diese als Vorlagen dienenden Woulfschen Flaschen sind mit etwas Wasser versehen und mit den Stopfen p p p verschlossen, sowie unter sich durch die Glasröhren f und h miteinander verbunden. Die Feuerung b ist seitlich von dem Kessel c angebracht, a ist das Aschenloch. Mittels des Schiebers s werden beim Betrieb die Heizgase durch den Kanal m unter die Woulfschen Flaschen geleitet, um diese vorzuwärmen, damit sie nicht infolge des plötzlichen Eintretens der heissen Salpetersäuredämpfe zerspringen. Sind die Vorlagen genügend vorgewärmt, so schliesst man den Schieber s, wodurch die Heizgase durch den Kanal l nach n und von da dem Schornstein zugeführt werden. Aus dem Chilisalpeter wird nun beim Erhitzen mit der Schwefelsäure die Salpetersäure in Dampfform ausgetrieben und nach den Vorlagen geführt, wo sie verdichtet (kondensiert) wird. Je nachdem man mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure und zur Kondensation bezw. Absorption kleinere oder grössere Wassermengen anwendet, lässt sich stärkere oder schwächere Salpetersäure darstellen. Theoretisch geht der chemische Prozess in 2 Phasen vor sich, indem sich zuerst ein Molekül saures, schwefelsaures Natrium ($NaHSO_4$) und 1 Molekül Salpetersäure (HNO_3) bilden. Nun wirkt das saure schwefelsaure Natrium auf das übrige salpetersaure Natrium (Chilisalpeter, $NaNO_3$) ein und es entsteht unter Bildung von schwefelsaurem Natrium ein weiteres Molekül Salpetersäure.

Die einzelnen Phasen der Umsetzung werden durch folgende Gleichung ausgedrückt:

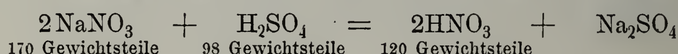


$$\text{I. } NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$



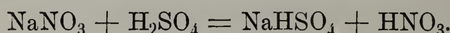
$$\text{II. } NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Als ein Vorgang betrachtet, ergibt sich folgende Gleichung:



$$\underset{\text{170 Gewichtsteile}}{2NaNO_3} + \underset{\text{98 Gewichtsteile}}{H_2SO_4} = \underset{\text{120 Gewichtsteile}}{2HNO_3} + Na_2SO_4$$

Nichtsdestoweniger aber kann man im praktischen Betrieb nicht die theoretisch aus den Gleichungen sich ergebende Menge Schwefelsäure verwenden, weil zur Austreibung der Salpetersäure eine viel zu hohe Temperatur erforderlich wäre und gleichzeitig ein Teil der Salpetersäure eine weitergehende Zersetzung in Stickstofftetroxyd, Wasser und Sauerstoff erleiden würde. Dies ist nicht der Fall, wenn man, wie dies auch geschieht, stets mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure operiert, wobei der chemische Vorgang wegen des Ueberschusses an Schwefelsäure eine Aenderung in der Richtung erfährt, dass sich aus einem Molekül Chilisalpeter ($NaNO_3$) und einem Molekül Schwefelsäure (H_2SO_4) ein Molekül saures, schwefelsaures Natrium ($NaHSO_4$) und ein Molekül Salpetersäure (HNO_3) bilden nach der Gleichung:



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Das saure, schwefelsaure Natrium ist der im Kessel verbleibende Destillationsrückstand.

Bezüglich der Fabrikation ist noch zu sagen, dass, wie übrigens oben schon angedeutet worden ist, sowohl die Destillationskessel verschiedenartig konstruiert sind, sowie die Absorptionsgefässe. Haben die Woulfschen Flaschen ballonähnliche Form, so nennt man sie Tourilles. Sowohl die

Woulfschen Flaschen wie die Tourilles haben den Nachteil, dass man eine ganze Reihe solcher Vorlagen zur Kondensation der Säure braucht, weil die Kühlung lediglich durch die Wandungen derselben erfolgt und so ein verhältnismässig grosser Raum für ihre Aufstellung erforderlich ist. Ihre Anordnung ist manchmal terassenförmig über einander.

Guttmann[1]) benützt anstatt der Tourilles ein ganzes Thonröhrensystem, das mit einem gemeinschaftlichen Abflusskanal versehen ist. Lunge-Rohrmann empfehlen zu diesem Zweck den von ihnen konstruierten Plattenturm, der aus einer Anzahl übereinander gesetzter Aufsatzcylinder besteht und im Innern Etagen von durchlochten und gerillten Thonplatten führt. Wer sich näher für die Fabrikation der Salpetersäure interessiert, der sei auf das Kapitel über Salpetersäurefabrikation in Guttmanns Industrie der Explosivstoffe, sowie auf Werke der chemischen Technologie verwiesen.

Bei guter Leitung der Fabrikation ist die Ausbeute an Salpetersäure (Salpetersäuremonohydrat) nahezu immer dieselbe. Aus 100 Teilen salpetersaurem Natrium erhält man theoretisch 74,13 Teile Salpetersäuremonohydrat. Die kondensierte Salpetersäure, wie man sie erhält, ist nun je nach den zur Verwendung gelangenden Destillationsapparaten (Destillierblasen, Retorten) und den Vorlagen bezw. den Kondensationsapparaten in ihrer Qualität verschieden. Auch kommen je nach diesen Verhältnissen, der Reinheit des Chilisalpeters und der Konzentration der Schwefelsäure Schwankungen im spezifischen Gewicht zwischen 1,260—1,510 vor. Je nach der Reinheit des Salpeters und der Leitung der Destillation und wenn sie sehr stark ist, enthält die Salpetersäure wechselnde Mengen an Untersalpetersäure (siehe weiter unten) und ist hierdurch mehr oder weniger gelblich bis rötlichbraun gefärbt. Enthielt der Salpeter auch Chloride, so bildet sich beim Destillieren mit der Schwefelsäure auch Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), die auch mit der Salpetersäure überdestilliert und die Salpetersäure verunreinigt, indem sich die Chlorwasserstoffsäure mit der Salpetersäure unter Bildung von Untersalpetersäure zu Wasser und Chlor umsetzt, nach folgender Gleichung:



$$HNO_3 + HCl = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Salpetersäure wird von der Untersalpetersäure durch sogenannte Bleichung befreit, d. h. man leitet unter Erwärmung einen Luft- oder Kohlensäurestrom hindurch, welche Operation in den Tourilles ähnlichen Apparaten vorgenommen wird. Ein solcher Bleichprozess dauert gewöhnlich etwa 48 Stunden. Sehr hoch konzentrierte Säure kann man auf diese gewöhnliche Weise nicht von der Untersalpetersäure befreien, weil starke Salpetersäure sehr grosse Neigung zeigt, stets wieder in Untersalpetersäure (N_2O_4), Sauerstoff und Wasser zu zerfallen. Hieraus folgt, dass mit der Zeit die Salpetersäure schwächer wird.

Eigenschaften. Die Salpetersäure stellt eine in vollkommen reinem Zustande farblose, stechend riechende, an der Luft schwach rauchende und höchst ätzende Flüssigkeit dar. Ihr spezifisches Gewicht ist 1,559. Ihr Geschmack ist intensiv sauer, dementsprechend rötet sie auch blaues Lakmuspapier energisch. Die Haut, sowie überhaupt tierische Gewebe, färbt sie gelb und wirkt schliesslich zerstörend auf sie. Kühlt man sie auf —50° C. ab, so

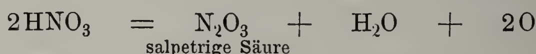
[1]) Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe, 1895.

erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse; bei + 86° C. siedet sie und verwandelt sich in Dampf. Mit Wasser vermischt sie sich in allen Verhältnissen und zieht aus der Luft solches begierig an. Auf letzterer Eigenschaft und auf ihrer Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise zu verdampfen, beruht die Eigentümlichkeit, dass sie an der Luft raucht, wobei sie wasserreichere Hydrate bildet. Die Mischungen der Salpetersäure mit Wasser sieden höher als die reine Säure und zeigen bei der Destillation das eigentümliche Verhalten, dass Mischungen von Salpetersäure mit viel Wasser unter fortwährendem Steigen des Siedepunkts als Destillat zuerst fast reines Wasser, dann sehr verdünnte Säure liefern, während man aus einer Mischung von viel Säure mit wenig Wasser als Destillat eine stärkere Säure erhält, während eine wasserreichere in der Retorte zurückbleibt. Die Salpetersäure ist eine nur wenig ständige Verbindung, so zersetzt sie sich z. B. schon unter dem Einfluss des Lichts teilweise: sie färbt sich hierbei gelb und zerfällt in Stickstoffdioxyd, Wasserstoff und Sauerstoff. Hieraus ergibt sich die Regel, Salpetersäure nur an dunklen Orten aufzubewahren. Eine ähnliche teilweise Zersetzung erleidet sie schon beim Kochen, ferner wenn man ihre Dämpfe durch zur schwachen Rotglut erhitzte Röhren leitet. Durch stark glühende Röhren geleitet, zersetzt der Salpetersäuredampf vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff:



$$4HNO_3 = \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt sie in salpetrige Säure, Wasser und Sauerstoff:



$$2HNO_3 = \underset{\text{salpetrige Säure}}{N_2O_3} + H_2O + 2O$$

Kohle, Schwefel und andere Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Teil ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während salpetrige Säure und noch niedere Oxyde des Stickstoffs andererseits auftreten.

Diese Zersetzungen zeigen, wie die Salpetersäure unter Abscheidung von Wasser allmählich ein Atom Sauerstoff um das andere in einem Zustande, dem sogenannten Status nascens (der Zustand des Entstehens) abgeben kann, welcher dem Sauerstoff so energische Eigenschaften verleiht. Die Salpetersäure ist daher ein sehr kräftiges und vom Chemiker häufig angewandtes Oxydationsmittel. Diese Oxydation oder das Verbinden der Körper mit Sauerstoff erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung (Feuererscheinung).

Metalle löst sie zu ihren entsprechenden Salzen auf (salpetersaure Salze). Gold wird von Salpetersäure nicht angegriffen, Silber aber wird von ihr zu salpetersaurem Silber aufgelöst; sie ist daher ein gutes Trennungsmittel für Gold-Silberlegierungen (daher der Name „Scheidewasser"). Organische Stoffe werden von ihr angegriffen, eine Reihe von Farbstoffen von ihr entfärbt (z. B. Indigolösung). Manche organische Stoffe werden von ihr nicht ganz, sondern nur bis zu einem gewissen Grade angegriffen (zersetzt), indem ein Teil des Wasserstoffs solcher Körper in Form von Wasser austritt, an die Stelle des Wasserstoffs in letzterem aber ein durch die teilweise Zersetzung der Salpetersäure gebildetes niedrigeres Oxyd des Stickstoffs (NO_2) in den Körper eintritt. Den Vorgang selbst nennt man n i t r i e r e n, die Verbindungen

aber nitrierte Verbindungen (Salpetersäureester) bezw. Nitroverbindungen, die in die Körper eingetretene NO_2-Gruppe aber Nitrogruppe. Ein Beispiel derartiger Verbindungen sind die sogenannte Kollodiumwolle und die Schiessbaumwolle, sowie die Pikrinsäure, auf die wir in einem späteren Abschnitt zu sprechen kommen, und wo auch der Unterschied zwischen den Salpetersäureestern und Nitroverbindungen erklärt ist. Auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf letztere organische Körper tritt häufig bis zur Entzündung sich steigernde Erhitzung auf (also gut kühlen bei derartigen Arbeiten!). Abgesehen von der oben erwähnten Salzbildung beim Lösen von Metallen entstehen auch bei der Vereinigung von sogenannten Basen mit der Salpetersäure salpetersaure Salze, oder, wie sie auch sonst heissen, „Nitrate". Auch diese sind kräftige Oxydationsmittel, welche die Oxydation brennbarer Körper nicht selten unter Feuererscheinung und Verpuffung bewirken. Einen Teil dieser Nitrate haben wir in dem Kali- und Natronsalpeter etc., dem Baryt-, Strontian-, Bleisalpeter u. s. w. kennen gelernt.

Unter dem Namen rote rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans, versteht man eine dunkelrote, an der Luft dicke, gelbe bis rotbraune Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, die ein Gemenge von Salpetersäure mit sogenannter Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd) u. s. w. darstellt und die als Oxydationsmittel Verwendung findet (vergl. unten).

Die Anforderungen, welche seitens der Sprengstofftechnik an die konzentrierte Salpetersäure gestellt werden, sind noch recht verschiedene, zumal die Ansichten betreffend den Gehalt an Untersalpetersäure noch recht weit auseinander gehen; während ein Teil der Sprengstofffabriken nur Spuren oder gar keine Untersalpetersäure in der Salpetersäure dulden wollen, machen sich andere, und zwar insbesondere solche Fabriken, welche ihren Bedarf an Salpetersäure selbst herstellen, nichts aus einem grösseren Gehalt an solcher Untersalpetersäure. Nach Guttmann hat es z. B. Dynamitfabriken ersten Ranges gegeben, welche Salpetersäure mit einem Gehalt bis zu 7 % an Untersalpetersäure verwandt haben. Mag dem nun sein wie ihm wolle, so ist doch im allgemeinen ein höherer Untersalpetersäuregehalt als 2 % nicht wünschenswert. An Chlor darf die in der Sprengstofftechnik Verwendung findende Salpetersäure höchstens ganz geringe Mengen enthalten. Schwefelsäure soll gar nicht darin sein. (Beim Destillationsprozess wird solche, insbesondere wenn zu stark erhitzt wird, mit übergerissen).

Prüfung auf Rückstand. 10 g Salpetersäure sollen, in einer tarierten Platinschale verdampft, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. 10 ccm Salpetersäure dampft man in einem Porzellanschälchen auf ca. $^1/_2$ ccm ein, spült dann diesen Rest mit ca. 30 ccm destilliertem Wasser in Becherglas, erhitzt die Flüssigkeit und gibt eine Lösung von Chlorbaryum hinzu: Auch nach längerem Stehenlassen soll keine Trübung (herrührend von ausgefälltem schwefelsaurem Baryt) entstehen. Es ist darauf zu achten, dass die Salpetersäure soweit eingedampft wird, als oben angegeben worden ist.

Chlor (Chlorid). In 50 ccm destilliertes Wasser gibt man einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber. Die Lösung darf auf Zusatz von 5—10 ccm Salpetersäure keine Veränderung zeigen. Dies gilt für chemisch reine Säure. Für Zwecke der Sprengstofffabrikation ist eine geringe Trübung (herrührend von ausgeschiedenem Chlorsilber) noch zulässig.

Jod und Jodsäure. Nach der Vorschrift der Pharmakopöe Kom-

mission des deutschen Apothekervereins: In einem Reagenzglas schüttelt man die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform. Das Chloroform darf sich hierbei nicht violett färben (Jod), auch nicht, nachdem man ein Stückchen Zink so in das Reagenzglas hineingestellt hat, dass das Zink noch von der Säure berührt wird (Jodsäure).

Metalle und Erden (Kalk). Verdünnt man 20 ccm der Säure mit Wasser und gibt Ammon (Salmiakgeist) im Ueberschuss hinzu, so darf auf Zusatz von Schwefelammonium keine dunkle Färbung, auf Zusatz von oxalsaurem Ammonium keine Trübung entstehen.

Untersalpetersäure und andere niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs (salpetrige Säure). Bei geringem Gehalt an Untersalpetersäure ist die Säure nur schwach gelblich. Ist keine vorhanden, so ist die Säure farblos. Eine Salpetersäure ist frei von Untersalpetersäure und salpetriger Säure etc., wenn die mit Wasser verdünnte Säure (im Reagenzglas) auf Zusatz des ersten Tropfens einer halbnormalen Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) rot bleibt.

Quantitative Bestimmung. Diese vorzunehmen, ist für den Sprengstofftechniker von Wichtigkeit. Derselbe will einerseits die Stärke der Salpetersäure, oder, was dasselbe ist, den Gehalt der Salpetersäure an Salpetersäuremonohydrat (HNO_3), andererseits auch den Gehalt an Untersalpetersäure, die für seine Zwecke unwirksam ist, kennen lernen. Ist die Salpetersäure untersalpetersäurefrei, oder enthält sie nur Spuren, was durch die oben beschriebene qualitative Prüfung festzustellen ist, ist sie auch farblos, so ermittelt man das spezifische Gewicht der zu prüfenden Säure mittels der Westphalschen Wage, oder mittels eines Pyknometers oder eines Aräometers für schwerere Flüssigkeiten als Wasser und entnimmt den Prozentgehalt der Säure aus einer Tabelle, aus welcher der Prozentgehalt an Salpetersäuremonohydrat direkt abgelesen werden kann. Als beste Tabelle ist die von Lunge und Rey aufgestellte anzusehen. Siehe S. 147.

Für manche Zwecke genügt es auch, lediglich nur das von Lieferanten garantierte spezifische Gewicht der Säure nachzukontrollieren, was mittels eines Aräometers unter Einhaltung einer Temperatur von 15° C. geschehen kann. Die Tabelle gilt natürlich nur für ganz reine Säuren. Ihre Angaben sind daher nicht ganz genau, wenn die Salpetersäure untersalpetersäurehaltig oder sonst verunreinigt ist. Für praktische Verhältnisse kommt nur der für starke Säuren geltende Teil der Tabelle in Betracht, da ja in der Regel nur die starke Säure ins Gewicht fallende Gehalte an Untersalpetersäure aufweist.

Um nun den Techniker in den Stand zu setzen, sich doch des spezifischen Gewichts mit der Tabelle von Lunge und Rey zur Gehaltsermittelung der Salpetersäure bedienen zu können, auch wenn sie Untersalpetersäure enthält, haben Lunge und Marchlewski[1]) die Tabelle II S. 150 durch Versuche festgestellt, welche die Abzüge angibt, welche für Säuren von 1,49 spezifischem Gewicht $\left(\text{bei } \frac{15^0}{4^0}\right)$ an bei den spezifischen Gewichtsangaben zu machen sind, wenn die Säure die in der Tabelle angegebenen Gehalte an Untersalpetersäure aufweist, um so das der wirklich vorhandenen HNO_3 (des Salpeter-

[1]) Zeitschrift für angew. Chemie 1891, S. 167.

säuremonohydrats) entsprechende spezifische Gewicht zu finden. Um die Tabelle I also für die starken Säuren benützen zu können, muss auf Untersalpetersäure geprüft werden, und, wenn solche vorhanden, zunächst dieselbe quantitativ nach Lunge und Marchlewskis Filtriermethode wie folgt ermittelt werden:

Die zu untersuchende Säure lässt man aus einer genau kalibrierten, engen, in 1/20 ccm geteilten Bürette, welche man mittels eines Kugelschwimmers mit Sicherheit noch bis auf 0,01 ccm genau ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen (z. B. 20 ccm) auf 40° C. erwärmter, etwa 1/2 normaler Kaliumpermanganatlösung fliessen, deren Titer man mittels Eisen oder im Lungeschen Nitrometer mittels Wasserstoffsuperoxyd bestimmt hat, bis die Färbung der Kaliumpermanganatlösung eben verschwindet (die Säure in der Bürette muss vor dem Versuch die Zimmertemperatur angenommen haben, was sich aus der Konstanz ihres Volumens in der Bürette erkennen lässt). Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Säure mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden spezifischen Gewicht derselben multipliziert, gibt das absolute Gewicht der Säure an. Aus der zur Oxydation der Untersalpetersäure verbrauchten Menge Kaliumpermanganat (bekannt durch die Titerbestimmung) wird der Gehalt der Säure an Untersalpetersäure (N_2O_4) berechnet. 1 ccm Halbnormalkaliumpermanganat = 23 mg N_2O_4.

Man sucht in der Tabelle II die der gefundenen Menge entsprechende Zahl und findet nebenstehend diejenige Zahl, welche von dem bei 15° C. gefundenen spezifischen Gewicht abzuziehen ist, um dann den Prozentgehalt an Salpetersäuremonohydrat in der Lunge und Reyschen Tabelle I nachschlagen zu können.

I.

Tabelle der Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentrationen bei 15°, bezw. auf Wasser von 4° von Lunge und Rey.

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Beaumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	8,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,13	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Beaumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält Kilogramm				
			N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	0,223
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,245	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,305	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Beaumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält Kilogramm				
			N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.	N_2O_5	NHO_3	Säure von 36° B.	Säure von 40° B.	Säure von 48½° B.
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,733	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,758	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,763	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,789	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,4	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,435	43,8	87	62,91	73,39	138,99	118,52	75,27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,518	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

II.

Tabelle der Korrekturen für die Volumgewichte von Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält (Lunge und Marchlewski).

Bei Säuren von 1,49 Volumgewicht (bei 15°/4°) muss man die folgenden Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen HNO_3 entsprechende Volumgewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an N_4O_2 vorhanden sind.

% N_2O_4	Aenderung des Volumgewichts	% N_2O_4	Aenderung des Volumgewichts	% N_2O_4	Aenderung des Volumgewichts
0,25	0,0005	4,50	0,0288	8,75	0,0583
0,50	0,0008	4,75	0,0305	9,00	0,0600
0,75	0,0015	5,00	0,0323	9,25	0,0616
1,00	0,0030	5,25	0,0337	9,50	0,0633
1,25	0,0048	5,50	0,0360	9,75	0,0650
1,50	0,0068	5,75	0,0378	10,00	0,0660
1,75	0,0078	6,00	0,0395	10,25	0,0682
2,00	0,0105	6,25	0,0418	10,50	0,0698
2,25	0,0125	6,50	0,0430	10,75	0,0714
2,50	0,0143	6,75	0,0448	11,00	0,0730
2,75	0,0163	7,00	0,0465	11,25	0,0745
3,00	0,0180	7,25	0,0472	11,50	0,0760
3,25	0,0199	7,50	0,0500	11,75	0,0775
3,50	0,0217	7,75	0,0517	12,00	0,0785
3,75	0,0235	8,00	0,0533	12,25	0,0805
4,00	0,0253	8,25	0,0550	12,50	0,0820
4,25	0,0269	8,50	0,0566	12,75	0,0835

Den Gehalt einer Salpetersäure an HNO_3 und an N_2O_4 kann man auch lediglich durch Titrieren erfahren, indem man 10 ccm der Säure aus der oben beschriebenen Bürette in eiskaltes, in einem 100 ccm Kölbchen befindliches Wasser laufen lässt, das Kölbchen auf 100 ccm auffüllt und nun einen aliquoten Teil dieser keine Verluste durch die Dämpfe ergebenden, zehnfach verdünnten Säure mit Normalnatronlauge unter Verwendung von Lackmustinktur heiss titriert. Man erfährt so die Gesamtacidität. Methylorange als Indikator zu verwenden, ist nicht statthaft.

1 ccm Normalnatron = 0,063 HNO_3 (Salpetersäuremonohydrat).

Alsdann ermittelt man in einer besonderen Portion, wie oben beschrieben, den Gehalt an Untersalpetersäure und zieht ihn, nachdem er auf HNO_3 umgerechnet ist, von der Gesamtacidität ab.

$$1 \text{ Teil } N_2O_4 = 0{,}6847 \text{ Teile } HNO_3.$$

Anwendung. Die Anwendung der Salpetersäure ist sehr ausgedehnt wegen ihrer vielseitigen und energischen Wirkungen. In den Gewerben und Künsten bedient man sich der Salpetersäure zum Aetzen von Kupfer, Stahlplatten, Zinkplatten (Zinkographie etc.), zum Beizen von Metallen und Legierungen verschiedener Art, als Zusatz zum Eisen, zum Schwarzfärben der Seide, zum Rotfärben der Achate. In der Färberei dient sie weiterhin noch zur Oxydation des mit Indigo gefärbten Kattuns zur Erzielung von Mustern, im Hutmachergewerbe zum Filzen der Tierhaare. Im chemischen Grossbetrieb findet sie ausgedehnte Anwendung zur Herstellung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und anderem mehr. Ihre Salze von Kupfer, Blei,

Quecksilber, Silber dienen vielfach als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Metallverbindungen. In der Edelmetallindustrie dient sie zur Scheidung des Goldes von anderen Metallen, indem sie letztere auflöst. In der organischen Chemie spielt die Salpetersäure eine grosse Rolle. Sie dient in dieser insbesondere zur Darstellung einer Reihe von Nikrokörpern, welche ihrerseits wieder als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe neuer und wichtiger organisch-chemischer Körper dienen; hierher gehören beispielsweise das Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Dinitronaphtol, Pikrinsäure (siehe diese), sowie ein grosses Heer von Theerfarbstoffen.

Für die Pyrotechnik wichtig ist ihre schon teilweise erwähnte ausgedehnte Verwendung zur Herstellung heftiger Explosivstoffe, wie Knallsilber Knallquecksilber etc., des Nitroglycerins, Dynamits, Melinits und verwandter Sprengstoffe, sowie von Kollodiumwolle, Schiessbaumwolle, Pyropapier, Zündschnüren aus Schiessbaumwolle etc.

Die Salpetersäure kommt in verschiedener Qualität und Stärke im Handel vor.

1. Rohe Salpetersäure.
   a) Scheidewasser vom spezifischen Gewicht 1,35—1,38 oder einem Gehalt von 55—61 % HNO_3.
   b) Gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure des Handels vom spezifischen Gewicht 1,40—1,420 oder einem Gehalt von 65—70 % HNO_3.
2. Reine Salpetersäure.
   a) Gewöhnliche reine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,185 oder einem Gehalt von ca. 30 % HNO_3.
   b) Hochkonzentrierte rauchende, mehr oder weniger rot gefärbte Salpetersäure mit dem spezifischen Gewicht 1,50—1,52.

Die zur Schiesswollfabrikation und ähnlichen Körpern zu verwendende Säure soll nicht unter 93 % HNO_3 enthalten.

Aufbewahrung. Man bewahrt die Säure vor Licht geschützt in mit Glasstöpseln versehenen Glasflaschen an einem kühlen Ort auf. Man stelle die Flaschen niemals in die Sonne oder in die Wärme, denn es kann infolge der Gasbildung die Flasche zerspringen, oder es wird beim Oeffnen der Flasche durch das rasche Ausströmen der Gase Säure mit herausgeschleudert, so dass man beschädigt werden kann. In grösseren Mengen wird die Säure in Korbflaschen aufbewahrt, die mit losen Stöpseln verschlossen und über die thönerne Töpfe hergestülpt sind. Die Stroh- und Holzbekleidung der Korbflaschen wird nach Guttmann der Sicherheit gegen Entzündung halber mit Chlorzink- oder Bisulfatlösung imprägniert.

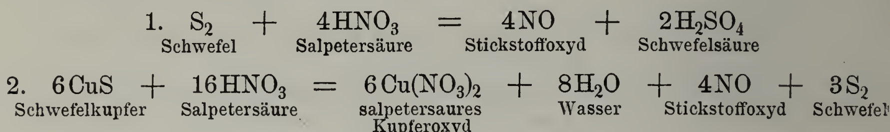
3. Schwefelsäure.

Schwefelsäurehydrat. Schwefeltrioxydhydrat.
Formel = H_2SO_4. Molekulargewicht = 98.

Vorkommen. Im freien Zustand kommt die Schwefelsäure nur stark verdünnt und nicht häufig in der Natur vor. Sie findet sich z. B. in einigen aus vulkanischen Gebieten kommenden Flüssen in Südamerika (Rio Vinagre). In den von dem 3800 m hohen Vulkan Paramo de Ruiz entspringt eine heisse Quelle, in welcher Lewy ausser freier Salzsäure 0,25 % freie Schwefel-

säure nachweisen konnte! Im Tierreich findet sie sich in gewissen Ausscheidungsprodukten verschiedener Mollusken, so insbesondere bei einer auf Sizilien hauptsächlich vorkommenden Schneckenart (Dolium galea), in deren Speichel 2,47 % freie Schwefelsäure gefunden worden ist. An Basen gebunden, also in Form von schwefelsauren Salzen (= Sulfate) ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen weit verbreitet. Schwefelsaurer Kalk = Gips, schwefelsaures Baryum = Schwerspat, schwefelsaures Strontium = Cölestin, schwefelsaures Magnesium = Bittersalz, schwefelsaures Eisen = Eisenvitriol, schwefelsaure Thonerde = Aluminiumsulfat, schwefelsaures Thonerde-Kalium = Alaunstein u. s. w.; ausserdem ist sie in gebundenem Zustand in Quell- und Flusswassern, sowie in allen Tier- und Pflanzenkörpern vorhanden.

D a r s t e l l u n g. Die Schwefelsäure bildet sich infolge einer Reihe von Reaktionen aus Schwefel und aus Schwefelverbindungen: Wirkt z. B. starke Salpetersäure auf Schwefel oder auf ein Schwefelmetall ein, so wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert:

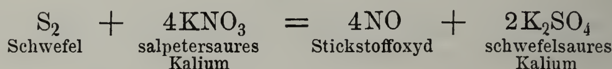


1. $S_2 + 4HNO_3 = 4NO + 2H_2SO_4$
Schwefel, Salpetersäure, Stickstoffoxyd, Schwefelsäure

2. $6CuS + 16HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 8H_2O + 4NO + 3S_2$
Schwefelkupfer, Salpetersäure, salpetersaures Kupferoxyd, Wasser, Stickstoffoxyd, Schwefel

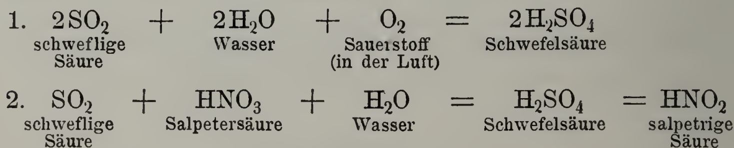
Auf den nun freien Schwefel wirken, wie die Formel 1. veranschaulicht die von den 16 HNO_3 übrig bleibenden, also nicht an das Kupfer gebundenen 4 Moleküle HNO_3, indem sich wie oben 4 Moleküle Stickstoffdioxyd und 2 Moleküle Schwefelsäure bilden.

Auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit einem salpetersauren Salz, z. B. Salpeter, entsteht Schwefelsäure, indem sich schwefelsaures Salz bildet, z. B.:



$S_2 + 4KNO_3 = 4NO + 2K_2SO_4$
Schwefel, salpetersaures Kalium, Stickstoffoxyd, schwefelsaures Kalium

Schweflige Säure (SO_2 = Schwefeldioxyd) oxydiert sich in Gegenwart von Wasser schon durch den Luftsauerstoff zu Schwefelsäure, rascher vollzieht sich diese Reaktion, wenn man die schweflige Säure mit einem energischen Oxydationsmittel, z. B. mit Salpetersäure behandelt:



1. $2SO_2 + 2H_2O + O_2 = 2H_2SO_4$
schweflige Säure, Wasser, Sauerstoff (in der Luft), Schwefelsäure

2. $SO_2 + HNO_3 + H_2O = H_2SO_4 = HNO_2$
schweflige Säure, Salpetersäure, Wasser, Schwefelsäure, salpetrige Säure

F a b r i k a t i o n. Die Erzeugung der Schwefelsäure erfolgt in der chemischen Grossindustrie. Weitaus die meiste Schwefelsäure wird gewonnen aus der durch Rösten von Schwefelkiesen und Blenden erhaltenen schwefligen Säure unter Verwendung von Salpetersäure, indem man diese gasförmige schweflige Säure mit Wasserdämpfen atmosphärischer Luft und Salpetersäuredämpfen in geräumige, gasdichtige und durch Belegen mit Bleiplatten säurefest gemachte, geräumige Kammern, die sogenannten Bleikammern leitet. Hier oxydiert sich das Schwefeldioxyd (= schweflige Säure) zu Schwefeltrioxyd (= Schwefel-

säureanhydrid), welch letzteres aber mit dem vorhandenen Wasser sich stets sofort zu Schwefelsäure verbindet. Hierbei wird die Salpetersäure infolge Sauerstoffverlustes, den sie zur Bildung des Schwefeltrioxyds (SO_3), den das Schwefeldioxyd (SO_2) abgegeben hat, zu salpetriger Säure (HNO_2) reduziert, welch letztere aber für weitere Mengen Schwefeldioxyd ebenfalls Sauerstoff hergibt, wobei sie zu Stickstoffoxyd (NO) reduziert wird. Das Stickstoffoxyd wird aber mit dem in den Bleikammern befindlichen Wasser und Sauerstoff (von der Luft herrührend) sofort wieder zu salpetriger Säure oxydiert, welche dann wieder neue Mengen schwefliger Säure (Schwefeldioxyd) zu Schwefelsäure oxydiert. So bildet dann das Stickstoffdioxyd den Uebermittler, bezw. den Träger des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen, mit dem Wasserdampf gleichzeitig und ununterbrochen in die Bleikammer eingeleiteten Luftsauerstoffs. Nach der Theorie müsste man nun eigentlich mit ein und derselben Menge Salpetersäure ausreichen, um den für die Ueberführung einer beliebig grossen Menge von feuchtem Schwefeldioxyd in Schwefelsäure nötigen Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu entziehen; allein dem ist nicht so. Mit dem die Bleikammern durchziehenden Stickstoff, der von der Luft herrührt, werden auch die aus der Salpetersäure entstehenden, die Oxydation vermittelnden Reduktionsprodukte der Salpetersäure, wie salpetrige Säure, Stickstoffoxyd etc. mit aus den Kammern hinausgenommen, so dass sie für den Prozess verloren gehen und eine neue Zufuhr von Salpetersäure nötig machen. Um diese Verluste zu verkleinern, werden diese aus den Bleikammern kommenden Dämpfe und Gase in einen Absorptionsturm, den sogenannten Gay-Lussac-Turm geleitet. Derselbe besteht aus einem etwa 10 m hohen Cylinder aus Bleiblech, der oben gasdicht geschlossen und unten, wie dies auch bei den Bleikammern der Fall ist, in einem mit Säure gefüllten Bleischuh steht, behufs Erzielung eines dichten Verschlusses. Der Cylinder ist mit groben Koksstücken, Glaskugeln etc. angefüllt. Im Betrieb rieselt nun aus geeigneten Verteilungsvorrichtungen Schwefelsäure über die Koksstücke, während die Stickstoffsauerstoffverbindungen aus der Bleikammer dieser fein verteilten Säure entgegen streichen. Die letztere nimmt nun diese Verbindungen auf, indem sich Nitroschwefelsäure (Nitrosulfonsäure oder auch Nitrosylschwefelsäure) = $SO_2(OH)(O\text{-}NO)$ bildet. Diese Nitrosylschwefelsäure, die in der Technik schlechtweg „nitrose Säure" genannt wird, zerfällt nun, nachdem sie durch Wasserdampf verdünnt ist, beim Erwärmen, sowie bei der Einwirkung von schwefliger Säure in die Stickstoffsauerstoffverbindungen und Schwefelsäure. Man leitet daher die im Gay-Lussac-Turm [1]) erzeugte nitrose Säure in einen weiteren, turmartigen Apparat, den Glover-Turm [2]), welcher sich in der Nähe des Röstofens befindet und vor der Bleikammer steht. Der Glover-Turm ist ebenfalls ein Bleiblechcylinder, der mit Steinen und ähnlichem Material gefüllt wird; derselbe dient zur Kühlung der von dem Röstofen kommenden Schwefelsäuredämpfe und zur Freimachung der obengenannten Stickstoffsauerstoffverbindungen aus der aus dem Gay-Lussac-Turm in den Glover-Turm übergeleiteten nitrosen Säure (Nitrosylschwefelsäure). Auf diese Weise wird den Bleikammern ein grosser Teil der verlustig gegangenen wirksamen Gase und Dämpfe wieder zugeführt. Anstatt des Glover-Turms haben Lunge und

---

[1]) u. [2]) Den Gay-Lussac-Turm nennt man auch „Absorptionsturm", den Gloverturm den „Denitrifikator".

Rohrmann den sogenannten Platten-Turm konstruiert. Derselbe besteht ebenfalls aus einem bleiernen Mantel, doch enthält dieser, wie schon der Name besagt, etagenförmig übereinander angeordnete, thönerne Platten als Ersatz von Koks, Steinen, Scherben etc. (vergl. S. 143).

Wie eine Schwefelsäurefabrik angeordnet ist, kann aus der schematisch dargestellten Fig. 22 ersehen werden, die nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich ist: s ist der Röstofen, durch Rohr r gehen die schwefligsauren Gase in den Glover-Turm g und von hier zusammen mit dem durch Rohr v einströmenden Wasserdampf in die erste Bleikammer k_1. Was hier nicht verdichtet wird, geht durch das Rohr b in die zweite (die Figur ist hier verkürzt gezeichnet) Bleikammer k_2 und schliesslich noch durch b_1 in eine dritte Bleikammer k_3 und von hier zum Gay-Lussac-Turm l, aus welchem sie bei n entweichen. Durch Rohr o fliesst die gebildete Nitrose aus dem Gay-Lussac-Turm nach dem Druckgefäss c, von wo aus sie mit Pressluft oder Dampf durch das Rohr c in den Behälter f und von hier aus in die Verteilungsvorrichtung des Glover-Turms fliesst.

Fig. 22.

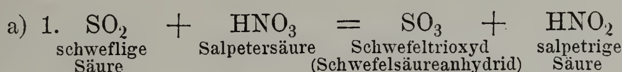
Schwefelsäurefabrikation.

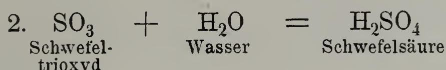
Nitrosylschwefelsäure bildet sich übrigens auch bei Wassermangel in den Bleikammern und setzt sich an den Wänden als weisse krystallinische Massen fest (sogenannte Kammerkrystalle).

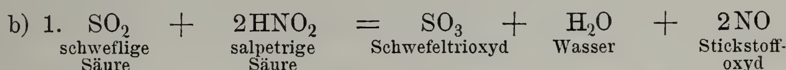
Am Boden der Bleikammern sammelt sich die rohe Schwefelsäure an. Sie enthält bei einem spezifischen Gewicht von 1,5—1,75 62—68 % reine Schwefelsäure und 38—22 % Wasser und ist ausser durch Nitrosylschwefelsäure gewöhnlich durch Arsen, Eisen, Blei und Spuren von Selen und Thallium verunreinigt. In diesem verdünnten Zustande wird sie direkt vom Arsen und Blei durch Schwefelwasserstoff, von der nitrosen Säure durch Erhitzen befreit. Ist die Kammersäure so weit gereinigt, dass sie den Anforderungen, welche man an Handelssäure stellt, in dieser Hinsicht entspricht, so wird sie in grossen Platinkesseln oder in ganzen Reihen von Glasretorten erhitzt, bis die gewünschte Konzentration, bezw. das gewünschte spezifische Gewicht erreicht ist.

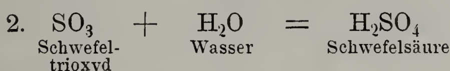
Der chemische Prozess, der bei der Schwefelsäureerzeugung in der Bleikammer (sogenannter Bleikammerprozess) vor sich geht, wird in der verschiedensten Weise erklärt. Allgemein anerkannt ist bis jetzt noch keine der aufgestellten Theorien.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Prozess in ganz allgemeinen Zügen:

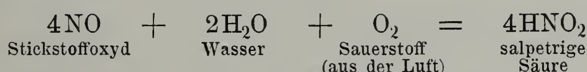








Aus dem entstandenen Stickstoffoxyd bildet sich wieder in den Prozess eintretende salpetrige Säure, wie folgt:



Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine farblose, schwere, ölige, geruchlose, wasserhelle, nahezu doppelt so schwere Flüssigkeit als Wasser vom spezifischen Gewicht 1,854 bei 0°; den Prozenten nach besteht sie aus 32,6% Schwefel, 65,3% Sauerstoff und 2,1% Wasserstoff. Sie ist destillierbar, d. h. sie kann durch Erhitzung (338° C.) in Dampf verwandelt werden, der als solcher infolge der hohen Temperatur zersetzt ist (Dissociation), dessen Komponenten aber bei seiner Verdichtung durch Abkühlung wieder zu Schwefelsäure sich vereinigen. Kühlt man die hochkonzentrierte Schwefelsäure unter 0° ab, so gefriert sie und stellt oft regelmässige, sechsseitige Prismen dar. Die konzentrierte Schwefelsäure des Handels ist keine reine Säure, sondern sie ist stets etwas wasserhaltig. Auch diese liefert bei genügender Abkühlung die Krystalle der reinen Schwefelsäure. Einmal starr geworden, wird eine solche Säure erst bei + 18,5° C. wieder flüssig. Will man diese geschmolzene Säure durch Abkühlen wieder zur Krystallisation bringen, so geht das nicht mehr ohne weiteres, sie bleibt auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber, sobald man ihre Krystallisation durch Einbringen einer kleinen Menge krystallisierter Säure anregt, hierbei findet eine Erhöhung der Temperatur um ca. 10,5° C. statt.

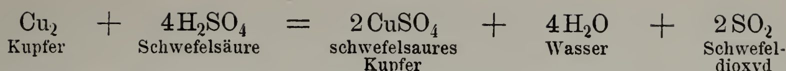
Die für die Zwecke der Sprengtechnik hervorragende Eigenschaft der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser anzuziehen. Sie entzieht, wenn sie nicht in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, der Atmosphäre fortwährend Wasser, indem sie hierdurch immer wässeriger (verdünnter) wird, und je mehr dies der Fall, desto mehr verringert sich ihre Wasser entziehende Kraft. Luft in einem abgeschlossenen Raum kann man durch starke Schwefelsäure vollständig trocknen, feuchten Gasen kann man ihre Feuchtigkeit entziehen, indem man sie durch Schwefelsäure hindurchleitet, man kann sie also auf diese Weise trocknen. Die Wasser entziehende Kraft

der Schwefelsäure ist so gross, dass sie nicht nur das Wasser als solches aufnimmt, sondern dass sie auch organischen Körpern Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Mengenverhältnissen entzieht, dass sich Wasser hierbei bildet; daher kommt es, dass Kork, Holz und anderen organischen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff von der Schwefelsäure entzogen wird, während der auch vorhandene Kohlenstoff zum Teil als solcher, zum Teil auch in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird; die organischen Substanzen werden somit „verkohlt", wenn sie mit Schwefelsäure in Berührung kommen. Auf demselben Grund beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn man sie in Gefässen aufbewahrt, die mit Korkstopfen verschlossen sind, oder wenn die Säure mit Staub, Strohteilchen etc. infolge Aufbewahrung in schlecht verschlossenen oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt.

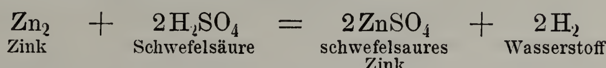
Mit Wasser vermischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber eine beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der starken Säure mit Wasser bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Aus diesem Grund gilt es als Regel, wenn man Schwefelsäure mit Wasser zu mischen hat, die Schwefelsäure ins Wasser zu giessen (nicht umgekehrt!) und zwar ist sie allmählich in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren einfliessen zu lassen. Hat man beide Teile, Wasser und Schwefelsäure, genau abgemessen, so wird man auch, wenn diese Teile ohne Verlust gemischt worden sind, finden, dass die Gesamtmenge nicht der Summe der abgemessenen Wasser- und Schwefelsäuremenge entspricht, sondern dass sie kleiner ist. Es findet hierbei eine Kontraktion statt, und zwar ist dieselbe bei Verwendung gleicher Raumteile Wasser und Schwefelsäure und Abkühlung auf die ursprüngliche Temperatur, welche beide Flüssigkeiten zuvor hatten, $^{20}/_{1000}$ oder 50 Volum Schwefelsäure und 50 Volum Wasser geben zusammen 97,1 verdünnte Schwefelsäure. Die Mischungen von Schwefelsäure mit Wasser zeigen namentlich auch bei der Destillation Erscheinungen, welche die Annahme rechtfertigen, dass die Schwefelsäure mit dem Wasser chemische Verbindungen eingeht und dasselbe, nur loser gebunden, etwa dieselbe Rolle spielt wie das Krystallwasser bei den Salzen. Durch Verdünnen mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und es vermindert sich ihr spezifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem spezifischen Gewicht den Gehalt an Schwefelsäure in solchen verdünnten Säuren leicht finden (siehe Tabelle III S. 159).

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, sie rötet blaues Lackmuspapier noch lebhaft selbst nach dem Verdünnen mit 1000 Teilen Wassers. Teils wegen ihrer starken Verwandtschaft (Affinität) zu Basen, teils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie andere Säuren aus ihren Verbindungen aus; praktische Verwertung findet letztere Eigenschaft insbesondere, wie wir es gesehen haben, bei der Fabrikation der Salpetersäure.

Durch einige Metalle oder Metalloide kann der Schwefelsäure der Sauerstoff teilweise oder ganz entzogen werden. Erhitzt man sie mit Metallen wie Kupfer, Quecksilber und Silber, so verwandelt sich ein Teil derselben in schweflige Säure (Schwefeldioxyd), während der unzersetzte Teil mit den Metallen die entsprechenden, schwefelsauren Salze bildet, z. B.


$$Cu_2 + 4H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 4H_2O + 2SO_2$$

In verdünntem Zustand, d. h. als verdünnte Säure, löst sie die meisten Metalle unter Wasserstoffentwickelung auf, z. B.


$$Zn_2 + 2H_2SO_4 = 2ZnSO_4 + 2H_2$$

Die Schwefelsäure ist zweibasisch, d. h. sie bildet zwei Reihen von Salzen (Sulfaten) nämlich die neutralen Salze und die sauren Salze.

Phosphor entzieht der Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel ihren Sauerstoff; beim Kochen mit Kohle wird sie zu Schwefeldioxyd reduziert, Wasserstoff im Entstehungsmomente (im status nascens, wie man sagt) reduziert sie zu Schwefelwasserstoff, eine Erscheinung, die man häufig bei der Herstellung von Wasserstoffgas aus Wasser, Zink und Schwefelsäure durch den Geruch (nach faulen Eiern!) wahrnimmt, wenn man die Schwefelsäure konzentriert hierzu in Anwendung bringt, da ein mit Schwefelwasserstoff vermischtes Wasserstoffgas sich bildet.

Eine verdünnte Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reduziert.

Die *Prüfung der chemisch reinen Schwefelsäure* erfolgt nach Krauch folgendermassen: Die Schwefelsäure soll eine klare und farblose Flüssigkeit sein und das verlangte spezifische Gewicht zeigen (1,84 spezifisches Gewicht bei 15°).

Rückstand. Nach Krauch sollen 10 g beim Eindampfen und Glühen in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salpetersäure. Die Schwefelsäure darf mit Diphenylamin keine blaue Färbung zeigen (durch blaue Färbung mit Diphenylamin werden auch andere Verunreinigungen, wie Kaliumchlorat, Eisenoxydulsulfat in saurer Lösung, Selen etc. angezeigt).

Selen. 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure überschichtet, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden ist, dürfen weder eine rötliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine rotgefärbte Ausscheidung entstehen lassen.

Reduzierende Substanzen (Nitrose etc.). 15 ccm Schwefelsäure werden mit 60 ccm Wasser versetzt; diese Flüssigkeit wird durch Zugabe eines Tropfens $^1/_{10}$-Normalchamäleralösung deutlich rotgefärbt, und es soll diese Färbung einige Minuten bestehen bleiben.

Eisen. Man kocht die Probe mit wenig Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und gibt Rhodankaliumlösung zu, die Flüssigkeit darf sich hierdurch nicht rot färben.

Blei. Vermischt man einen Teil der Säure mit der fünffachen Menge starken Weingeistes, so soll auch nach längerem Stehen keine Trübung (herrührend vom sich ausscheidenden schwefelsauren Blei) eintreten.

Sonstige Metalle werden nachgewiesen, indem man 10 ccm der Säure mit Ammon im Ueberschuss, sowie mit einigen Tropfen Schwefelammon und oxalsaurem Ammon versetzt. Es darf weder eine grünliche Färbung, noch eine Trübung entstehen.

20 ccm der Säure mit 100 ccm Wasser verdünnt, dürfen nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff keine braune Färbung bezw. braune Flocken

zeigen (Zinn). Spuren von Blei werden auf dieselbe Weise durch Schwefelwasserstoff nicht erkannt. Man weist dieselben mittels der oben angegebenen Alkoholprobe nach.

Arsen. Im Marshschen Apparat mit der mit 8 Teilen Wasser verdünnten Säure unter Verwendung von 20 g arsenfreien Zinks: Nach halbstündigem Betrieb des Apparats, dessen Einrichtung für diejenigen, welche sich überhaupt mit der chemischen Prüfung der chemisch reinen Säuren befassen, als bekannt vorausgesetzt werden muss, darf sich kein Arsenspiegel zeigen.

Enthält die Säure Salpetersäure, salpetrige Säure oder schweflige Säure, so ist nach der Zinnmethode (Stanniolmethode) oder nach der Kramatomethode zu prüfen:

1. Stanniol- oder Zinnmethode. 2 ccm der Schwefelsäure werden mit 1 ccm Wasser verdünnt, dann die erkaltete Mischung mit 3 ccm reiner, 25%iger Salzsäure versetzt und in diese Mischung ein thalergrosses Stück Stanniol stabförmig zusammengewunden in die Flüssigkeit hineingebracht. Nun erwärmt man gelinde bis zur Gasentwickelung. Ist Arsen vorhanden, so färbt sich die Lösung zuerst braungelb, dann erfolgt die Abscheidung dieser braungelben Arsenverbindung. Ist kein Arsen vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Anstatt des Stanniols kann man auch ein Stückchen granuliertes Zinn verwenden.

2. Hagers Kramatomethode. In eine ca. 6 ccm weite Porzellanschale bringt man genau 20 Tropfen der konzentrierten Schwefelsäure und 40 Tropfen Wasser, dann fügt man 1,6 g fein gepulvertes doppeltkohlensaures Natrium (Natrium bicarbonat) hinzu und erwärmt eventuell bis Teile des Natriumbikarbonats nicht mehr vorhanden sind, fügt ferner 10 Tropfen Ammoniak und ca. 2 g oxalsaures Ammon hinzu, um die Schwefelsäure vollständig an Basen zu binden und säuert mit 30—40 Tropfen Salzsäure stark an. Ein mit nassem Sand blank geriebenes und wieder getrocknetes Messingblech wird nun mit einem Tropfen dieser Flüssigkeit betupft und dieser Tropfen hoch über einer klein gedrehten Flamme — also durch schwaches Erwärmen — eingedampft und dann noch schwach erhitzt (die Erhitzung darf nicht bis zur Austreibung der Ammoniaksalze gesteigert werden), so entsteht auf dem Messing beim Vorhandensein von Arsen, je nach dessen Menge ein grau bis rot, ja selbst schwarz gefärbter Fleck. Da konzentrierte Schwefelsäure auf Messing auch ähnliche Flecken erzeugt, muss sie, wie oben beschrieben, an die Basen gebunden werden.

Quantitative Bestimmung des Arsens. 20 g der Schwefelsäure werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, dann leitet man schweflige Säure ein, vertreibt die überschüssige schweflige Säure durch Einleiten von Kohlensäure, neutralisiert hierauf mit kohlensaurem Natrium, setzt etwas Natriumbikarbonat zu und titriert mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator.

$$1 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ Jodlösung} = 0{,}00495 \text{ g } As_2O_3.$$

Ammon. 2 g der Säure verdünnt man mit etwa 30 ccm Wasser, übersättigt mit einer Lösung von 3—4 g Aetzkali (Kali caustic. purissim.) und versetzt mit 10—15 Tropfen Nesslers Reagens. Es darf weder eine deutlich gelbe, noch eine braunrote Färbung eintreten.

Chloride (Salzsäure). Man verdünnt 2 g der Säure mit 30 ccm Wasser und prüft mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber. Eine weisse Trübung deutet auf Chlor.

Quantitative Bestimmung. Die Bestimmung der Stärke der Schwefelsäure erfolgt, wie bei der Salpetersäure, auch durch Ermittelung ihres spezifischen Gewichts bei genau 15° C. entweder mittels Aräometern oder durch Wägung in Piknometern und Entnahme des dem gefundenen spezifischen Gewicht entsprechenden Prozentgehaltes aus der Tabelle von Lunge und Isler.

III.

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Vol. Gew. bei 15°/4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 l enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60-gräd. Säure	% 50-gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0.169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0.189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525

Vol. Gew. bei 15°/4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 l enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60-gräd. Säure	% 50-gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	45,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,444
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,25	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307

Vol. Gew. bei 15°/4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 l enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60-gräd. Säure	% 50-gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0.731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73.23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172

Vol. Gew. bei 15°/4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 l enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60-gräd. Säure	% 50-gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60-gräd. Säure	50-gräd. Säure
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	—	—	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	—	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	—	—	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	—	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	—	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	—	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	—	—	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	—	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	—	—	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	—	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	—	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	—	—	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	—	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	—	—	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	—	—	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	—	—	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	—	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	—	—	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	—	—	78,33	95,95	122,96	153,52	1,451	1,765	2,262	2,825
1,8410	—	—	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	—	—	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	—	—	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	—	—	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	—	—	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	—	—	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	—	—	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	—	—	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

Bemerkungen zu dieser Tabelle. Die Tabelle ist zu finden in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, sowie in Boeckmann, Chemische Untersuchungsmethoden 1893. Man beachte, dass die Temperatur, bei welcher das spezifische Gewicht der Säure ermittelt wird, genau 15° C. betrage.

Sehr genau ist die Gehaltsermittelung mittels dieser Tabelle nur, wenn es sich um chemisch reine Säuren handelt. Technisch genau genug ist diese Ermittelungsart auch für die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels.

Für sehr hoch konzentrierte, reine Schwefelsäure haben Lunge und Naef[1]) folgende Tabelle aufgestellt, die zu benützen der Pyrotechniker am ehesten in die Lage kommen wird.

IV.

Volumgewichte höchst-konzentrierter Schwefelsäure bei 15° von Lunge und Naef.

% SO_4H_2	Vol. Gew.	Grade Baumé	% SO_4H_2	Vol. Gew.	Grade Baumé	% SO_4H_2	Vol. Gew.	Grade Baumé
90	1,8185	65,1	94	1,8372	65,9	98	1,8412	—
90,20	1,8195	—	94,84	1,8387	—	98,39	1,8406	—
91	1,8241	65,4	95	1,8390	66,0	98,66	1,8409	—
91,48	1,8271	—	95,97	1,8406	—	99	1,8403	—
92	1,8294	65,6	96	1,8406	66,0	99,47	1,8395	—
92,83	1,8334	—	97	1,8410	—	100,00	1,8384	—
93	1,8339	65,8	97,70	1,8413	—	—	—	—

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt volumetrisch, indem man 2—3 g mit etwa 15—20 ccm Wasser verdünnt und sie mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert. Die Normalnatronlauge ist auf Normalsalzsäure (0,0365 HCl pro 1 ccm) einzustellen, die ihrerseits mit reinem Natriumkarbonat gestellt ist. Man titriert kalt und setzt nur so viel Methylorange zu, dass eben eine deutliche Färbung stattfindet. Salpetrige Säure zerstört den Farbstoff, doch ist in den Handelssäuren nie so viel von derselben enthalten, dass diese Eigenschaft der salpetrigen Säure von störendem Einfluss auf den Indikator wäre. Nach Lunge kann man selbst rauchende Salpetersäure oder Nitrosesäure mit Methylorange titrieren, wenn man den Indikator erst kurz vor der Neutralisation zusetzt. Die Resultate werden stets in Gewichtsprozenten von Schwefelsäuremonohydrat ausgedrückt:

1 ccm Normalnatronlauge = 0,098 Schwefelsäuremonohydrat.

Anforderungen, welche an die zur Herstellung von Schiessbaumwolle und anderer Nitrocellulosen etc. zu gebrauchende Schwefelsäure gestellt werden.

Für die Herstellung der Schiesswolle und anderer Explosivstoffe wird im allgemeinen nur die konzentrierteste, stärkste Schwefelsäure benützt. Es ist dies auch einleuchtend, da sie zur Nitrierung (siehe dieselbe S. 165) als Zusatz zur Salpetersäure benützt wird, wobei sie die Rolle spielt, dass sie das bei der Nitrierung sich bildende Wasser sofort absorbiert; infolgedessen kann dieses Wasser die Salpetersäure nicht verdünnen, und es wird diese Säure

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890.

daher stets in ihrer normalen Stärke erhalten. Die für Nitrierungszwecke verwendete Säure soll möglichst frei von Eisen und von Arsen sein, weil diese beiden Körper Reduktionen der Nitrokörper veranlassen. Der Arsengehalt (quantitative Bestimmung siehe oben) soll 0,1 % nicht überschreiten, übrigens eine Anforderung, welche die meisten Handelssäuren erfüllen. Die Säure soll 95 oder mehr Gewichtsprozente an Schwefelsäuremonohydrat enthalten, eine Säure unter 95 % zu verwenden ist nicht vorteilhaft. Zur Herstellung schwächer nitrierter Cellulosen, z. B. der Kollodiumwolle, wo man mit verdünnterer Salpetersäure arbeitet, kann man auch eine schwächere Säure verwenden, indem man sie zugleich als Verdünnungsmittel der Salpetersäure benützt.

Anwendung. Ihre Anwendung ist ungemein vielseitig, insbesondere in der chemischen Grossindustrie. Als stärkste Säure dient sie zur Darstellung einer grossen Zahl anderer technisch wichtiger Säuren aus ihren Rohmaterialien, wie z. B. zur Fabrikation von Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Chromsäure, Fettsäure des Stearins (Kerzenfabrikation), schweflige Säure, Kohlensäure, dann zur Darstellung von Phosphor, Superphosphaten, von schwefelsauren Salzen, insbesondere aber auch zur Darstellung von Soda nach dem Leblancschen Verfahren, wozu etwa die Hälfte aller fabrizierten Schwefelsäure verbraucht wird. Ferner wird sie verwendet zur Herstellung von Farbstoffen, Alkalien, Sprengstoffen, wie Schiesswolle und ihrer verwandten Körper, Nitroglycerin, Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen, bei welchen Präparaten ihre Verwendung, wie schon erwähnt, nur auf ihrer wasserentziehenden Eigenschaft beruht. Ferner gebraucht man sie zur Herstellung von Pergamentpapier, Traubenzucker, Stärke, Aether, auch in der Metallurgie zur Scheidung des Goldes vom Silber (Affinierung), zum Ausbringen des Silbers aus Kupferstein und Schwarzkupfer, zum Beizen von Metallen und anderem mehr.

In der Fett- und Mineralölindustrie dient sie als Reinigungsmittel, ferner wird sie in der Färberei benützt. Chemische Laboratorien gebrauchen sie zu den verschiedensten Zwecken. In der Medizin bildet sie einen Bestandteil vieler Arzneimittel.

Handelssorten:

1. Chemisch reine Schwefelsäure.

2. Reine konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,82 bis 1,83 = 66° Baumé[1]) (ca. 92 % H_2SO_4).

3. Als sogenannte Pfannensäure mit dem spezifischen Gewicht 1,75 = 60° Baumé (78 % H_2SO_4).

4. Als rohe, sogenannte Kammersäure mit dem spezifischen Gewicht 1,5—1,75 oder 50—60° Baumé (62—78 % H_2SO_4).

5. Als gewöhnliche rohe Schwefelsäure. Diese kommt als 60grädige und 66grädige in den Handel und ist häufig nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger rötlich oder dunkel gefärbt und enthält als Verunreinigungen häufig: Arsen, Flusssäure, Blei, Eisen, Titan, Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure, schweflige Säure, Selen, doch kommt auch im Handel rohe arsenfreie Schwefelsäure vor.

---

[1]) Die Tabelle S. 159 gibt die den spezifischen Gewichten entsprechenden Bauméaräometergrade an.

Gute rohe arsenhaltige Schwefelsäure enthält nicht mehr als 0,8—4,4 g Arsen[1]).

Im Handel zu haben ist auch das 100%ige Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welches durch Ausfrierenlassen aus der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure gewonnen wird.

Anmerkung. Die sogenannte rauchende Schwefelsäure, Acidum sulfuricum fumans ($H_2SO_4 + SO_3$) ist eine öldicke, bisweilen durch verkohlte Staubteilchen etwas gefärbte oder nicht vollkommen klare, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,85—1,945. Sie stellt eine Auflösung von Pyroschwefelsäure (sogenannte Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$, welche entsteht, indem aus 2 Molekülen Schwefelsäure 1 Molekül Wasser austritt $= 2H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7$) bezw. von Schwefelsäureanhydrid in gewöhnlicher Schwefelsäure dar. Sie kommt auch unter der Bezeichnung Oleum, Nordhäuser Schwefelsäure, rauchendes Vitriolöl im Handel vor und wird zur Lösung von Indigo und in der Theerfarbenindustrie zur Bildung von Sulfosäuren benützt. Ausserdem wird sie auch in den chemischen Laboratorien benützt. Die im Handel zu habende Pyroschwefelsäure dient als Ersatz der rauchenden Säure, welch letztere einfach durch Auflösen ersterer in gewöhnlicher Schwefelsäure hergestellt werden kann.

Die Pyroschwefelsäure bildet sich entweder durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$, oder sie kann auch aus der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure durch Abkühlen derselben in Form grosser prismatischer, bei $+ 35^0$ schmelzender Krystalle gewonnen werden.

Beim Vermischen mit Wasser verwandelt sich die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure.

Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt, wie die Salpetersäure, infolge Verätzung stark giftig.

b) Die organisch-chemischen Verbindungen der Kunstfeuerwerkerei.

Diese Körper beschränken sich nur auf einige wenige Repräsentanten der sogenannten nitrierten Körper.

Häussermann teilt die Sprengstoffe in zwei grosse Gruppen ein, deren erste Gruppe uns interessiert und die im einzelnen umfasst:

1. Die Nitrocellulose (Schiessbaumwolle und andere nitrierte Cellulosen).
2. Das Nitroglycerin (Dynamit).
3. Die Pikrinsäure.
4. Das Knallquecksilber (auch Knallsilber).

Die Nitrocellulose und das Nitroglycerin sind sogenannte aliphatische Salpetersäureester und keine Nitroverbindungen, wie sie fälschlich geheissen werden. Die Pikrinsäure dagegen ist eine Nitroverbindung, und zwar ein Nitrophenol, und die Knallquecksilber- und Knallsilberpräparate sind Fulminate. Alle diese Körper, mit Ausnahme der Fulminate, werden durch sogenannte Nitrierung dargestellt, die im wesentlichen darin besteht, dass man das Rohmaterial (Baumwolle, Glycerin u. dergl.) in ein Gemenge von

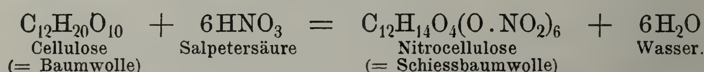
---

[1]) Chemikerzeitung 1891, S. 43.

Salpetersäure und Schwefelsäure verbringt und sie der Einwirkung der Salpetersäure längere oder kürzere Zeit aussetzt, die Körper dann von den Säuren durch Waschen, bisweilen unter Zusatz von Alkalien (Soda, Pottasche) befreit und sie trocknet.

Die hierbei auftretenden Reaktionen werden bei den einzelnen Körpern besprochen.

Wählen wir als Beispiel die Schiessbaumwolle, deren reines Ausgangsmaterial als Cellulose (siehe S. 138) anzusprechen ist, so zeigt nachstehende, den Verlauf der Reaktion angebende Gleichung, dass auf ein Molekül Cellulose 6 Moleküle Salpetersäure erforderlich sind. Die Gleichung zeigt ferner, dass sich 6 Moleküle Wasser bilden:



$$\underset{\substack{\text{Cellulose}\\(=\text{Baumwolle})}}{C_{12}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{6\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Nitrocellulose}\\(=\text{Schiessbaumwolle})}}{C_{12}H_{14}O_4(O.NO_2)_6} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

Es ist aus der Gleichung ferner zu ersehen, dass die Schwefelsäure, welche beim Nitriren eine Rolle spielt, in die Gleichung nicht aufgenommen ist, woraus zu folgern ist, dass es eigentlich zur Herstellung eines Nitrokörpers nur nötig wäre, Salpetersäure auf die entsprechenden Rohmaterialien einwirken zu lassen. Weil aber nun gleichzeitig Wasser gebildet wird und man, wie im Kapitel Salpetersäure (S. 144 u. S. 151) des Näheren ausgeführt ist, eine starke Salpetersäure braucht, so setzt man der Salpetersäure zur Vermeidung einer Verdünnung derselben durch das austretende Wasser konzentrierte Schwefelsäure zu, welche die Aufgabe hat, das sich bildende Wasser sofort aufzunehmen und somit die Salpetersäure in ihrer Stärke zu erhalten. Würde man die Salpetersäure ohne Schwefelsäure verwenden, so würden mehr und mehr Produkte mit weniger Nitrogruppen entstehen, Präparate, welche zu Spreng- und ähnlichen Zwecken nicht zu gebrauchen sind (vergl. unter Kollodiumwolle). Die Reaktion verlangt ferner, dass die Schwefelsäure natürlich hochkonzentriert und in reichlichen Mengen verwendet werde.

Schiessbaumwolle.

(Pyroxylin, Pyroxyl, Salpetersäurecellulose, Nitrocellulose, Fulmin, Cellulosenitrat).

Geschichtliches. Laut „Feuerwerksbuch“ hat man, ohne eine Ahnung von der Zusammensetzung der erhaltenen Körper zu haben, schon im 15. Jahrhundert das sogenannte Oleum benediktum, ein Gemisch roher Teeröle, nitriert, und zwar mit dem aus Salpeter und Salmiak (Chlorammonium) gewonnenen „Wasser“ (Salpeter- bezw. Salzsäure) und dem aus „Schwefel destillierten Oel“ (Schwefelsäure); das so dargestellte Präparat war das sogenannte Schiesswasser und war also hergestellt aus Teeröl, Salpetersäure (mit der Salzsäure zusammen auch Königswasser) und Schwefelsäure. Dass man damals schon, wenn auch ahnungslos, den modernen Verfahren der Sprengstofftechnik nahe kam, ist interessant, und man muss staunen im Hinblick auf die Thatsache, dass es neue Nitrierverfahren gibt, welche gerade die Herstellung von Sprengstoffen durch direkte Nitrierung der rohen Teeröle bezwecken! Auch ca. 100 Jahre vor der Schönbein-Böttgerschen Entdeckung der Schiessbaumwolle hat Rouelle, der ältere, der Pariser Akademie (im Jahre 1747) eine Denkschrift über die Einwirkung der Salpetersäure auf die

Brenzöle (Dippels Oel) vorgelegt, in welcher er angibt, dass die Salpetersäure nur allein es sei, welche diese Oele (auch Terpentinöl) entzünde, nur müsse sie stark konzentriert sein, was durch die von Dippel eingeführte Beimischung der konzentrierten Schwefelsäure, welche das Wasser der Salpetersäure an sich ziehe, erreicht werde[1]). Direkt im Zusammenhang mit der Geschichte der Schiessbaumwolle stehen vorstehende Angaben zwar nicht, doch haben sie in einer in die Augen fallenden Weise mit der Darstellung der Schiessbaumwolle eine genügende Beziehung, und sie sind interessant genug, um hier einen kleinen Raum zu erhalten. Die erste schiesswollähnliche Substanz stellte Branconnot[2]) durch konzentrierte Salpetersäure aus Stärkemehl, Holzfasern und ähnlichen Stoffen dar. Die Substanz verbrannte rasch, ohne Hinterlassung eines Rückstandes.

Pelouze[3]) zeigte im Jahre 1838 zuerst, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose, Papier, Holz, Baumwolle u. dergl. eine explosive Substanz bilde, die er identisch mit dem von Branconnot hergestellten Xyloidin[4]) hielt. Bei seinen Versuchen konstatierte er, dass Xyloidin bei 180° sich entzünde, jedoch auch schon durch starken Druck oder Schlag explodiere und empfahl den Gebrauch des Präparats in der Feuerwerkerei. Dumas stellte aus Papier und Pappe mit Salpetersäure ein explosives Präparat dar, welches er Nitramidin nannte und ebenso wie Pelouze das Seinige verwerten wollte. Alle diese Produkte waren von ungleichmässiger Wirkung und ungenügender Haltbarkeit. Als die eigentlichen Entdecker der Schiessbaumwolle gelten Schönbein, Chemieprofessor in Basel und Böttger in Frankfurt. Schönbein nannte den von ihm durch Nitrieren aus Baumwolle fabrizierten Körper Schiessbaumwolle und stellte mit Erfolg Schiess- und Sprengversuche an. Schönbein hielt seine Entdeckung geheim, Böttger in Frankfurt entdeckte kurze Zeit nach Schönbein unabhängig von diesem, ebenfalls die Bereitung der Schiesswolle. Beide Forscher vereinigten sich nun zur Verwertung ihrer Erfindung und boten sie dem deutschen Bunde an. Letzterer stellte aber die Bedingung, dass die Schiesswolle ein vollständiger Ersatz des Schiesspulvers sein müsse, Wünsche, mit denen der deutsche Bund, wie wir beim rauchlosen Schiesspulver sehen werden, um so ca. 38—40 Jahre der Zeit vorausgeeilt war. Auch Otto, Chemiker in Braunschweig, gelang es, mittels Baumwolle durch Eintauchen derselben in höchstkonzentrierte Salpetersäure ein explosives Präparat von den Eigenschaften der Schönbein-Böttgerschen Schiesswolle zu gewinnen, doch wurde dessen Wolle durch sein Verfahren stark verfilzt. Knop in Leipzig, sowie Karmarsch und Heeren in Hannover

---

[1]) v. Romocki, Geschichte der Explosivstoffe 1895, S. 179. Verlag von Rob. Oppenheim.

[2]) Jahresbericht von Berzelius 14, 325, durch Fehlings Handwörterbuch.

[3]) D. Handwörterbuch d. Chemie von Fehling-Hell.

[4]) Xyloidin, Pyroxylin, Pyroxyl sind Namen, die sich von Holz ableiten, ersteres bedeutet einen holzsubstanzähnlichen Körper, letzterer Name bedeutet Feuerholz, die Bezeichnung Pyroxylin etc. galt ursprünglich als Sammelname aller aus Holzfaser, Holzspänen, Stroh, Papier, Baumwolle etc. durch Nitrieren bereiteten Produkte. Jedoch bezeichnet man mit Pyroxylin häufig den Hauptrepräsentanten der Klasse, die Schiessbaumwolle, eine Bezeichnung, die neuerdings nur noch selten angewandt wird und durch die Bezeichnung Schiessbaumwolle, Schiesswolle ersetzt ist. Auch als Sammelname sind die obigen Bezeichnungen ersetzt durch die Bezeichnung „nitrierte Cellulosen“.

verfuhren ähnlich wie Schönbein und Böttger, und suchten wie diese eine vorteilhaftere Bereitungsweise durch Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure. Millon und Gaudin[1]) empfahlen zur Vereinfachung der Herstellung statt des Säuregemisches ein frisch bereitetes Gemenge von Salpeter (Kalisalpeter) und Schwefelsäure, um so die Salpetersäure im Momente ihrer Entstehung auf die Baumwolle einwirken zu lassen. Eine Vorschrift zur Herstellung von Schiessbaumwolle im kleinen nach dieser Art hat Verfasser des Werkchens probiert, doch hat derselbe nur eine mässig starke Schiesswolle erhalten; die Vorschrift ist S. 184 angegeben. Auch in anderen Ländern, so in Frankreich, England und Russland machte man Versuche, die Schiessbaumwolle statt des Schiesspulvers einzuführen, allein alle Versuche scheiterten an der geringen Haltbarkeit der wenig sorgfältig aus ungereinigter, fetthaltiger Baumwolle hergestellten, und oft nicht genügend von der Säure befreiten Schiessbaumwolle. Hierzu kamen noch im Jahr 1848 in England und Frankreich ohne äussere Veranlassung bei der Fabrikation vorgekommene Explosionen, was genügte, die Schiesswollfrage zunächst fallen zu lassen, trotzdem es einige Zeit später dem Hauptmann v. Lenk gelungen war, eine haltbare Schiesswolle herzustellen.

Böttger, Schönbein und v. Lenk vereinigten sich aber bald darauf, und traten ihre Erfindung an die österreichische Regierung ab, die im Jahre 1853 die erste Schiesswollfabrik in Hirtenberg bei Wien errichtet hat, welche jedoch im Jahre 1865 infolge vorgekommener Explosionen in den Magazinen, deren Ursache nicht erklärt werden konnte, eingegangen ist. Inzwischen sind auch viele Versuche, die Schiessbaumwolle an Stelle des Pulvers zu verwenden, gemacht worden, doch kam man auch hiervon ab und machte nur Versuche, sie zu Granaten- und Torpedofüllungen zu benützen. Die grössten Verdienste, sich um den weiteren Ausbau der Schiessbaumwollefabrikation bemüht zu haben, gebühren dem Chemiker des englischen Kriegsdepartements Abel, welcher, wenn auch geringfügige, aber in ihrer Wirkung sehr bedeutungsvolle Abänderungen im Fabrikationsverfahren eingeführt und auch die wichtigsten Untersuchungen über die Eigenschaften der Schiessbaumwolle vorgenommen hat. Auf einige weitere, hierher gehörige, geschichtliche Angaben kommt man beim rauchlosen Pulver zu sprechen, das zwar kein bis jetzt in der Kunstfeuerwerkerei gebrauchter Körper ist, das aber mit der Geschichte der Schiessbaumwolle so innig zusammenhängt und für die Pulverindustrie von so eminenter Bedeutung geworden ist, dass es eine Unterlassungssünde wäre, dieses Präparat im Anschluss an die Pulverfabrikation nicht zu erwähnen.

Die Fabrikation der Schiessbaumwolle.

Die Fabrikation der Schiessbaumwolle zerfällt in 10 Operationen:

1. Die Vorbereitung der Baumwolle.
2. Die Herrichtung des Säuregemisches.
3. Die Nitrierung.
4. Die Entfernung der Säure.
5. Die Wiederbelebung der Säure.
6. Das Auswaschen der Schiessbaumwolle.

---

[1]) Compt. rend. 28, 269.

7. Das Kochen.
8. Das Zerkleinern.
9. Das zweite Ausschleudern derselben.
10. Das Verpacken der losen Schiessbaumwolle.

1. Die Vorbereitung der Baumwolle. Die vom Lieferanten bezogene, gereinigte Baumwolle, bezw. die in der Fabrik selbst gereinigte Baumwolle (siehe Baumwolle S. 138) wird zunächst sortiert, um fremde Bestandteile, Nägel etc. zu entfernen, dann wird sie auf sogenannte Openers oder Reisswölfen, das sind Zerfaserungsmaschinen, zerfasert. Alsdann wird sie bei etwa 100° getrocknet, bis sie nur noch höchstens Spuren von Feuchtigkeit enthält. Dies geschieht in der Regel in mit Dampfröhren heizbaren, mit Drahthurden versehenen Trockenkasten. Auf diese mit Rahmen versehene Hurden wird die Baumwolle gelegt. Ausser diesen häufig mit Luftabzugsröhren und Exhaustoren (= Saugmaschinen) versehenen Trockenkasten sind noch einige andere Trockenvorrichtungen im Gebrauch. Die auf diese oder jene Art getrocknete Baumwolle wird in entsprechenden Mengen abgewogen und sofort in dicht schliessende Behälter (Blechbüchsen) gebracht. Die Blechbüchse enthält in England 1¼ lbs (= 0,566 kg), in Deutschland, Frankreich, Italien 2 kg, und wenn besondere Nitriercentrifugen später verwendet werden sollen, 8 kg.

2. Die Herrichtung des Säuregemisches. Man benützt heute noch allgemein das von v. Lenk empfohlene Säuregemisch, welches aus 1 Teil mindestens 93% Monohydrat enthaltender Salpetersäure (siehe S. 151) und aus 3 Teilen 95—96% schwefelsäurehydrathaltiger Schwefelsäure besteht. Die Säuren werden abgewogen und in grosse cylindrische, aus Gusseisen bestehende Gefässe gefüllt, in welchen sie vermittels eines Rührwerkes innig gemischt werden. In manchen Fabriken wird das Säuregemisch einfach durch Eingiessen der gewogenen Säuren in Mischgefässe aus Blei oder Gusseisen hergestellt, wobei man schon beim Einfüllen eine innige Mischung erzielt, wenn man die Vorsicht gebraucht, zuerst die Salpetersäure einzufüllen und darauf die Schwefelsäure zu giessen. Von diesen Mischgefässen aus lässt man die Säuremischung durch einen Kühlkasten hindurch in ein Vorratgefäss, oder in einen in vielen chemischen und in Sprengstofffabriken Verwendung findenden, sogenannten Montejus laufen, welcher ein cylindrisches, durch Flanschen mit einem Deckel dicht verschliessbares Gefäss mit Zu- und Ableitungsvorrichtungen darstellt, das einer Druckleitung angeschlossen werden kann, so dass mit Hilfe von Pressluft die Säuremischung aus den Montejus herausgedrückt und eventuell auf höhere Niveaus hinaufgepresst oder auf grössere Entfernungen den Nitrierapparaten zugeführt werden kann.

3. Die Nitrierung der Baumwolle. Zur Nitrierung von Baumwolle ist stets eine viel grössere Menge des Säuregemisches nötig, als bei der Nitrierung anderer organischer Körper, was seinen Grund in der ausserordentlich voluminösen Beschaffenheit der Baumwolle hat, welche sie fähig macht, grosse Säuremengen anzuschlucken. Man rechnet dem Gewichte nach etwa 30mal soviel Säuregemisch als Baumwolle, doch ist es nach Guttmann vorteilhaft, das 50fache an Säuregemisch zu verarbeiten, vorausgesetzt, dass man die Abfallsäure wieder verwertet. In englischen und französischen Fabriken arbeitet man sogar mit der 176fachen Säuremenge.

Nitriert wird entweder in einfachen, gusseisernen oder in Bleigefässen,

oder man verwendet besondere Nitrierapparate oder Nitriercentrifugen. Es liegt nun nicht im Rahmen dieser Abhandlung, diese Apparate eingehend zu beschreiben, alle haben den Zweck zu erfüllen, die abgewogene Menge Baumwolle, welche in den oben erwähnten Blechbüchsen enthalten ist, mit der grossen Menge Säure in einige Berührung zu bringen, die Säure aufsaugen zu lassen und sie dann von der Hauptsäuremenge zu befreien. Es sollen hier nur die zwei einfachsten Nitrierungsvorrichtungen näher beschrieben werden: Die Nitriergefässe sind viereckige Kästen aus Gusseisen, welche in einem zweiten, grösseren Kasten stehen; durch den so gebildeten Zwischenraum fliesst behufs Kühlung kaltes Wasser. Am hinteren Teil der inneren Kasten ist gewöhnlich ein Rost angebracht, in welchem rückwärts ein Ring befestigt ist. Ein eiserner Hebel ist an dem einen Ende zu einem Haken gebogen, der in den Ring eingesteckt ist. Auf etwa ein Achtel der Länge dieses Hebels vom Haken an ist eine viereckige, geriffelte, gusseiserne Platte so befestigt, dass sie gerade über den Rost zu stehen kommt. Die Platte dient dazu, die mit Säure getränkte Baumwolle auszupressen. Eine Reihe solcher Kästen steht an einer Mauer, über welche Abzugskapellen angebracht sind, die alle in eine gemeinsame Thonrohrleitung einmünden. In diese Thonrohrleitung ist ein Dampfstrahlgebläse eingeschaltet, welches den Zweck hat, die Säuredämpfe abzusaugen und sie entweder, wo dies möglich ist, ins Freie, oder in einen Absorptionsturm von Lunge-Rohrmann (vergl. S. 143) zu leiten, um sie unschädlich zu machen. Man füllt z. B. in England jeden Kasten mit 100 kg des Säuregemisches und taucht in diese Säure in kleinen Portionen (0,566 kg) die Baumwolle mit Hilfe einer dreizinkigen Gabel aus Eisenblech rasch unter das Säuregemisch. Nach 5—6 Minuten nimmt man die Baumwolle heraus, legt sie auf den Rost und presst sie mit der obenerwähnten Vorrichtung, oder, wo keine solche vorhanden ist, mit der Gabel aus. Die so getränkte Baumwolle enthält nach dem Auspressen etwa noch das 11fache ihres Gewichtes an Säure. Alsdann gelangt die Baumwolle, jede Portion für sich, in cylindrische, mit gutschliessenden Steingutdeckeln versehene Töpfe aus Steingut. Diese werden sodann in ein Kühlbassin, in welchem fortwährend kaltes Wasser zirkuliert, gestellt. Hierin hat die noch mit der 11fachen Menge an Säure durchtränkte, nitrierte Baumwolle behufs sogenannter Nachnitrierung noch mindestens 24 Stunden zu verbleiben. Einfacher ist die Nitrierung in Bleigefässen. Diese erfolgt in einer Anzahl mit einem schmiedeeisernen Gerippe umgebenen Bleitöpfen, die im Kühlbassin, in dem ebenfalls Wasser zirkuliert, stehen, und wobei auch für einen genügenden Abzug der Dämpfe und Gase gesorgt ist. Wie üblich wird die Baumwolle mittels eiserner Gabeln in das Säuregemisch eingetaucht, und sie je nach Erfordernis 2—3 Stunden in dem Gemisch belassen; eine Nachnitrierung findet hier nicht statt. Eine gute Kühlung ist bei diesem Verfahren eine Hauptanforderung. Die neueste Nitrierungsart in Vakuumapparaten, mittels welcher ein Aussaugen der Luft aus den Poren der Baumwolle und somit ein innigeres Eindringen der Säure bezweckt wird, sei nur erwähnt.

4. Die Entfernung der Säure. Ist nach der einen oder anderen Art die Nitrierung beendigt, so handelt es sich darum, aus der Schiessbaumwolle die noch anhängende Säure so weit als möglich zu entfernen. War eine Nitriercentrifuge benützt worden, so erfolgt die Ausschleuderung der Säure direkt in dieser. Ist nach einer der anderen Art nitriert worden, so

bringt man die mit Säure noch getränkte Schiessbaumwolle, und zwar, wenn man nach obenbeschriebenem Verfahren gearbeitet hat, den Inhalt von je sechs Steinguttöpfen auf einmal, also entsprechend $7\frac{1}{2}$ kg Baumwolle auf einmal in eine sogenannte Säurecentrifuge. Hat man in den Bleitöpfen nitriert, wobei 2 kg Baumwolle je zur Verwendung kommen, so wird das Ganze, also Topf, Baumwolle und Säuregemisch aus dem Kühlbassin heraus von zwei Mann auf einen auf Schienen laufenden Wagen gehoben, der Centrifuge zugeführt und der Inhalt mehrerer Töpfe zugleich, wie er ist, in die Centrifuge geschüttet. Wie wir gesehen haben, verhindert man bei der Nitrierung in Bleitöpfen, wo die Baumwolle in der Säure mehrere Stunden bleibt, das Herausheben und Pressen, weil hierbei, wenn die Baumwolle an die Luft kommt, leicht Selbstentzündung eintritt. Die Einrichtung der Centrifugen darf als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Ihr Korb, in den die Baumwolle eingefüllt wird, besteht aus durchlochtem Schmideeisen. Die Säurecentrifugen haben einen verschliessbaren Deckel und sind zur Ableitung der sich reichlich entwickelnden nitrosen Dämpfe mit einem Abzugsrohr und mit einem Regulator versehen, welch letzterer den Centrifugierkorb im Gleichgewicht erhält. Ausserdem ist eine Bremse zur raschen Arretierung des Korbes vorhanden. Der Durchmesser des Korbes ist 1 m, und es macht die Centrifuge pro Minute 800 Umdrehungen. Das Ausschleudern in der Centrifuge dauert ca. 5 Minuten. Hierdurch werden von der aufgesaugten Säure etwa 70 % entfernt. Die Centrifugen stehen in besonderen Kammern, um zu vermeiden, dass im Falle eines Brandes die hierbei sich entwickelnden nitrosen Gase überall hin verbreitet werden. Eine eigentümliche Erscheinung beim Centrifugieren ist, dass sich zuweilen die nitrierte Baumwolle entzündet, was nach Dupré auf Zersetzungen der Säure, hervorgerufen durch Aufspritzen von Wasser, Oel und dergl. Flüssigkeiten, nach der Annahme Guttmanns aber auf durch Reibung oder durch warme Aussentemperatur, feuchte Witterung entstehende Erwärmung über 50° zurückzuführen ist, da ein Zutritt von Oel etc., da die Centrifugen zugedeckt sind, nicht möglich ist. Vollständig aufgeklärt ist diese Erscheinung nicht.

5. Die Wiederbelebung des Säuregemisches. Die aus den Centrifugen abfliessende Säure wird in besonderen Reservoirs aufbewahrt, wenn sie denitriert, d. h. auf Schwefelsäure und Salpetersäure wieder verarbeitet werden soll, andernfalls kommt sie aber in besondere Mischgefässe, oder in Druckgefässe, wie sie oben erwähnt worden sind (Montejus), von wo aus sie wieder zum Nitrieren verwendet wird, nachdem sie, wie man sagt „wiederbelebt“ worden ist. Diese Wiederbelebung (Revivifikation) geschieht im grossen ganzen dadurch, dass z. B. in Deutschland, wo man mit der 50fachen Säuremenge arbeitet, ein Viertel von der gebrauchten Säure entfernt und durch ein Viertel frischen Säuregemisches ersetzt wird. Die Folge hiervon ist aber, dass man bei jeder Operation eine etwas schwächere Schiessbaumwolle erhält und dass es deshalb notwendig ist, einerseits die von den verschiedenen Operationen herrührende Schiesswolle zu vermengen, um ein gleichmässiges Produkt zu erhalten, andererseits aber um keine zu schwach nitrierte, mehr der Kollodiumwolle (siehe diese) sich nähernde und infolge dessen in Aetheralkohol lösliche Bestandteile enthaltende Schiessbaumwolle zu erhalten, nach 3—4 solcher Wiederbelebungsoperationen die Säure nicht mehr zu verwenden. Versuche Guttmanns und Abels haben gezeigt, dass durch eine geeignete Aenderung der Verhältnisse des zur Wiederbelebung

benützten Säuregemisches der Gehalt an Salpetersäuremonohydrat so geregelt werden kann, dass selbst nach 20 fortgesetzten Wiederbelebungen und Nitrierungen bei Verwendung der 50fachen Säuremenge die Schiessbaumwolle nur um wenige Zehntelprozente an Stickstoffgehalt verliert. Bestimmte Regeln hierfür können die genannten Forscher nicht geben, da die Zusammensetzung eines solchen Wiederbelebungsgemisches wesentlich von der ursprünglich angewendeten Säuremenge, von der normalen Stärke der Säure überhaupt und von der Güte und Trockenheit der Baumwolle u. s. w. abhängig ist.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der aus den Centrifugen abfallenden Säuren ist folgende:

Salpetersäuremonohydrat . .	10 %
Schwefelsäuremonohydrat . .	80 „
Wasser	10 „

Die Nitriersäuren sind durch feine Schiesswollteilchen getrübt und müssen, um sie vor Zersetzung zu bewahren, wie alle Abfallsäuren, sorgfältig aufbewahrt werden.

6. Das Auswaschen der Schiessbaumwolle. Aus den Centrifugen wird die Schiessbaumwolle mit Scherenzangen oder mit Gabeln so rasch als möglich herausgenommen und in Wasserbottiche oder in Waschmaschinen untergetaucht. Gewöhnlich werden aber nach Art der „Holländer“ in den Papierfabriken hergestellte Waschmaschinen benützt. In diesen Waschmaschinen oder Bottichen wird die Schiessbaumwolle so lange unter fortwährendem Zu- und Abfluss von Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer schmeckt und bis sie blaues Lakmuspapier nicht mehr rötet. Am Abfluss des Wassers sind Weidengeflechte oder Körbe vorgelegt, dass keine Schiesswollteilchen in das Abwasser gelangen. Die gewaschene Schiesswolle wird dann auf gewöhnlichen Centrifugen möglichst vom Wasser befreit.

7. Das Kochen der Schiessbaumwolle. Auch nach dem sorgfältigsten Waschen in den Waschmaschinen hält die Schiesswolle immer noch Spuren von Säure in ihren Fasern zurück. Diese Spuren von Säuren müssen nun, um ein haltbares Produkt zu erzielen, ebenfalls noch entfernt werden, was durch Kochen der Schiesswolle in 2%iger Sodalösung, oder besser in Wasser allein geschieht. Hierzu benützt man hölzerne Bottiche mit einer durchlochten Bodeneinlage und lässt zwischen dem Boden und der durchlochten Bodeneinlage Dampf einströmen. Der Bottich wird mit der Schiesswolle und reinem Wasser gefüllt und das Kochen je nach dem Inhalt 8 Stunden bis 3 Tage fortgesetzt. Verwendet man Sodalösung, so nimmt das Kochen weniger Zeit in Anspruch, das Ergebnis soll aber infolge einer ungünstigen Einwirkung der Sodalösung ein geringes sein. Eine erhöhte Haltbarkeit soll die Schiessbaumwolle erhalten, wenn man sie in den Bottichen nur mittels des Dampfes dämpft, das Wasser also hierbei weglässt. Auf das Verfahren in einer Fabrik in Moulin Blanc, die Schiesswolle nach dem Nitrieren 1mal mit reinem Wasser, 5mal mit einer 2,8%igen Lösung von kohlensaurem Ammoniak und dann noch 2mal mit reinem Wasser zu waschen, sei hingewiesen.

8. Das Zerkleinern der Schiessbaumwolle. Frederick Abel hat zuerst darauf hingewiesen, dass nur durch sehr gründliche Reinigung die Schiessbaumwolle stabil (d. h. beständig, haltbar) wird, und dass nur

so die gefürchteten Selbstzersetzungen derselben zu vermeiden sind. Das Zerkleinern hat nun den Zweck, die Baumwolle noch weiter zu zerreissen, bezw. zu zerfasern, um sie einer erneuten Waschung im warmen Wasser zugänglich zu machen, das Zerkleinern oder „Pülpen" geschieht in sogenannten Holländermaschinen. Diese Maschinen fassen gewöhnlich 200 kg Schiessbaumwolle mit der entsprechenden Menge Wasser. [Soll der Schiesswolle kohlensaurer Kalk zugesetzt werden (siehe S. 176), so geschieht dies in den Holländern. Fabriziert man gepresste Schiesswolle (siehe unten), so wird derselben, um die vorgeschriebene Menge einhalten zu können, direkt vor dem Pressen das Präparat zusetzt.]

Der Feinheitsgrad der zerkleinerten Schiesswolle richtet sich nach den an sie gestellten Ansprüchen. Zur Fabrikation des rauchlosen Pulvers (siehe dieses) ist es vorteilhaft, wenn die Schiesswolle feiner zerteilt ist, um sie besser auflösen bezw. gelatinieren zu können; soll die Schiesswolle gepresst werden, so ist es gut, wenn die Zerkleinerung nicht so weit getrieben worden ist.

9. Zweites Ausschleudern der Schiesswolle. Von den Holländern kommt die Schiesswolle in gewöhnliche Centrifugen, doch besteht der Centrifugenkorb aus durchlochtem Kupferblech, und besitzt als Einlage ein Drahtgeflecht; über das Drahtgeflecht kommen Flanelltücher und in diese die nasse Schiesswolle. Nach dem Centrifugieren enthält die Schiesswolle durchschnittlich noch 25—30 % Wasser. Man bewahrt sie in mit Zinkblech ausgeschlagenen, gutschliessenden Kisten feucht auf und hält ihren Feuchtigkeitsgehalt gewöhnlich auf 30 %. Von der Grösse des Feuchtigkeitsgehaltes überzeugt man sich durch eine von Zeit zu Zeit vorzunehmende Prüfung nach S. 179. Die Abwasser von der Centrifuge enthalten immer noch feine Teilchen Schiessbaumwolle. Das Wasser gelangt daher in Klärbassins, wo die Reste sich allmählich ansammeln, worauf sie zerstört werden, um sie unschädlich zu machen.

10. Das Verpacken der gewöhnlichen Schiessbaumwolle behufs Transports. Die Schiessbaumwolle wird feucht in starkwandige, luftdicht schliessende, in mit Zinkblech oder mit dichtem Papier ausgeschlagene Holzkisten eingestampft oder mit Hilfe einer Schraubenpresse eingepresst. Der Verschluss der mit Zinkblech ausgeschlagenen Kisten geschieht durch Ueberlöten einer Platte Zinkblech, was mit grosser Vorsicht geschehen muss. Hierüber kommt erst der Holzdeckel. Solche Kisten fassen häufig 80 bis 100 kg Trockengewicht an Schiessbaumwolle. Ihr Feuchtigkeitsgehalt beträgt jedoch 15—30 %, gehandelt wird sie aber nach ihrem Trockengewicht, zu welchem Behufe aus der Kiste von oben, der Mitte und unten Proben entnommen, diese gemischt, und dann, wie weiter unten angegeben, auf ihren Feuchtigkeitsgehalt untersucht werden. Bei grösseren Lieferungen werden solche Proben aus vier Kisten entnommen und diese der Feuchtigkeitsbestimmung unterworfen.

Gepresste Schiessbaumwolle.

Für militärische und Sprengzwecke wird die Schiessbaumwolle zu regelmässigen Körpern unter hohem Drucke und unter Verwendung bestimmter Formen gepresst. Man verwendet sie dann zu Torpedofüllungen als Ingenieur- und Bergwerkspatronen u. s. w. Durch die Pressung, was

durch besondere Maschinen geschieht, erreicht man ein höheres spezifisches Gewicht, regelmässigere Fortpflanzung der Explosion innerhalb der Ladung, grössere Wirkung im gegebenen Raum und leichtere Handhabung.

Wer sich eingehender für die Schiessbaumwollfabrikation interessiert, der studiere das eingehendste und zur Zeit beste Werk „Guttmann, Explosivstoffe, Viewegs Verlag, Braunschweig 1895."

Das Trocknen der Schiessbaumwolle.

Ein mehr oder weniger vollständiges Trocknen der Schiessbaumwolle wird nötig, wenn dieselbe auf Patronen, oder auf rauchloses Pulver, sowie auf Sprenggelatine etc. verarbeitet wird. Da die Schiessbaumwolle längere Erwärmung über 70° nicht aushält, ohne allmählicher Zersetzung anheimzufallen, Temperaturen aber bis zu 50° herunter die Schiesswolle gegen Stoss, Schlag, Reibung empfindlicher und sie zu Zersetzungen geneigter machen, so nimmt man die Trocknung bei 40° vor. Die Trocknung geschieht in Trockenhäusern. Die Schiessbaumwolle befindet sich hierbei auf Gitterrahmen (Hurden) innerhalb des Gebäudes. Mittels eines Ventilators bläst man die Luft behufs ihrer Erwärmung über ausserhalb des Gebäudes in besonderem Anbau befindliche Dampfrohr- oder Wasserheizkörper hinweg und treibt sie durch Zinnrohre zu den Hurden. Die erwärmte Luft entweicht durch einen auf das Trockenhaus aufgesetzten Schornstein. Guttmann hat zu ähnlichem Zweck besondere Trockenkästen konstruiert, in diesen gelingt die Trocknung feuchter Schiesswolle (30 %) bis auf 0,1 % Feuchtigkeit innerhalb 2 Tagen.

Auch in Trockenkästen eingestellter Aetzkalk wird zur entgültigen Trocknung ab und zu benützt. Auf 1 cbm Trockenraum rechnet man 10 kg Aetzkalk und extra 0,5 kg für jedes Kilogramm Schiesswolle.

Wichtig ist es, von den Trockenhäusern die Elektrizität fernzuhalten, was zunächst durch möglichstes Fernhalten von Metall geschieht, ausserdem sind Elektrizitätsableitungsvorrichtungen angebracht, die in dem schon mehrfach erwähnten Werke Guttmanns des näheren beschrieben sind.

Innerhalb dieser Trockenräume kommt die trockene Schiessbaumwolle in dicht schliessende, gewöhnlich aus Kautschuk bestehende Säcke, oder auch in dichte, gut zu verschliessende Kisten. Die Trocknung dauert gewöhnlich, wenn die Schiesswolle in 3 cm hoher Schichte ausgebreitet ist, 48—60 Stunden. Dieselbe Zeit ist für 1,1—1,3 Dichte habende und 5 cm hohe Patronen erforderlich. In grösseren Betrieben werden täglich einmal aus den Trockenrahmen Proben entnommen und im Laboratorium auf ihren Feuchtigkeitsgehalt untersucht

Eigenschaften der Schiessbaumwolle.

Die Schiessbaumwolle hat vollkommen das Aussehen gewöhnlicher, nicht nitrierter Baumwolle, nur ist sie spröder geworden, sie fühlt sich ferner rauher an, und knirscht leise beim Zusammendrücken. Das spezifische Gewicht hat zugenommen. Reibt man sie zwischen den Fingern, so wird sie elektrisch. Beim Reiben im Dunkeln phosphoresziert sie, vorausgesetzt,

dass sie vollkommen trocken ist. Unter dem Mikroskop[1]) erscheinen die Schiessbaumwollhaare dickwandiger als die Haare der unveränderten Baumwollhaare. Das Lumen ist grösstenteils verschwunden, oder aber viel enger geworden, ein Zeichen, dass eine Aufquellung der Zellwand stattgefunden hat. Die Verminderung der Elektrizität und grössere Brüchigkeit zeigen die in den Wänden der Schiesswollhaare sichtbaren Frakturen (Brüche) und Sprünge. In mikrochemischer Beziehung verhält sich die Schiessbaumwolle ebenfalls abweichend von der gewöhnlichen Baumwolle:

Behandlung mit 70%iger Schwefelsäure auf dem Objektträger:

Gewöhnliche Baumwolle	Schiessbaumwolle
quillt bis zur Unkenntlichkeit auf.	quillt nicht auf.

Hierauf folgende Einwirkung wässeriger Jodjodkaliumlösung:

Die aufgequollenen Massen nehmen eine dunkelblaue Farbe an.	Nimmt eine gelbe bis bräunliche Farbe an.

Sind Gemenge von beiden vorhanden, so treten beide Erscheinungen neben einander auf.

Im polarisierten Licht betrachtet:

farblos	irisiert

Die Farbe der Schiessbaumwolle wechselt zwischen rein weiss und stark gelblich. Braungelbe Flecken in derselben sind wahrscheinlich auf die Bildung von Eisensalzen zurückzuführen.

Die Schiesswolle ist geruch- und geschmacklos und frei von Säure. Ihr kubisches Gewicht (siehe bei Pulver S. 128) ist etwa 0,1 bei loser flockiger, 0,3 bei gepülpter und 1,1—1,3 bei gepresster Schiessbaumwolle.

Das absolute spezifische Gewicht ist 1,5. Die Dichtigkeit der gepressten Schiesswollkörper wird am besten mit der Bodeschen Quecksilberwage bestimmt, wie sie S. 131 erwähnt ist.

Gepresste Schiessbaumwolle hat, abgesehen von der ihr gegebenen Form, das Aussehen gepresster Holzpappe.

Reine Schiessbaumwolle ist in Wasser unlöslich, ebenso in Aether und in Alkohol, sowie in Mischungen dieser letzteren. Ist die Watte niedriger nitriert worden (Kollodiumwolle etc., siehe diese), so ist ein solches Präparat in einem Gemisch von zwei Teilen Aether und einem Teil Alkohol vollkommen löslich. Spricht man von löslicher oder unlöslicher Schiesswolle, so versteht man hierunter das Verhalten beider, der reinen Schiesswolle und von niedriger nitrierten Präparaten gegen die angegebene Mischung von Aether und Alkohol (Weingeist). Die reine Schiessbaumwolle ist aber löslich in Essigäther, Aceton, Benzol, Nitrobenzol und ähnlichen Körpern. In Nitroglycerin (siehe dieses) ist die reine (höchstnitrierte) Schiessbaumwolle (= Hexanitrocellulose) für sich nicht löslich, doch sind beide Körper zusammen in Aceton löslich. Die niedriger nitrierten Baumwollen — Cellulosen — (Kollodium-

[1]) Th. Bokorny, Chem.-Zeitg. 1896, S, 986.

wolle) ist dagegen in Nitroglycerin löslich, besonders wenn die Mischung auf etwa 50° erwärmt wird, eine Eigenschaft, welche Nobel zur Herstellung der Sprenggelatine benützt hat. Kocht man die Schiessbaumwolle mit Schwefelnatrium, so löst sie sich darin vollständig auf, während gewöhnliche Baumwolle darin unlöslich ist. Konzentrierte Alkalilaugen zersetzen die Schiessbaumwolle allmählich, fast momentan geht diese Zersetzung und Lösung vor sich in alkoholischen Alkalilaugen. Hierbei entstehen die entsprechenden Alkalinitrate, während Cellulose wiedergebildet wird.

Der Feuchtigkeitsgehalt lufttrockener Schiessbaumwolle beträgt 1½ bis 2%; selbst in feuchter Luft bleibt ihr Feuchtigkeitsgehalt unter 3%. Durch diesen Feuchtigkeitsgehalt wird ihre Entzündlichkeit nicht beeinträchtigt.

Zersetzungserscheinungen. In früherer Zeit beobachtete man vielfach eine freiwillige, nicht zu erklärende Zersetzung der Schiessbaumwolle, welche häufig mit einer Explosion endigte. Seit man aber die Schiesswolle sehr sorgfältig fabriziert, und sie von der Säure vollständig befreit, haben die Zersetzungen aufgehört.

Im allgemeinen hält kein Nitroprodukt die Erwärmung auf über 70° lange aus. Aber auch eine Temperatur von 50° hält eine gute Schiessbaumwolle auf die Dauer nicht aus. Es tritt hierbei zwar keine eigentliche Zersetzung ein, allein sie hält dann der Stabilitätsprobe (siehe diese) nicht mehr Stand.

Eine Temperatur von 45—50° wird nur von ausgezeichneten Produkten auf Monate hinaus ertragen, ohne dass die Stabilitätsprobe beeinflusst wird. Um die Zersetzungserscheinungen hintan zu halten, hat man früher schon der Schiesswolle Vorbeugungsmittel zugefügt (Zusätze von Wasserglas, Soda, Tränken der Fasern mit Paraffin oder mit einer Auflösung von Kautschuk); zur Zeit verwendet man allgemein Zusätze von kohlensaurem Kalk, Natriumbikarbonat, Magnesiumkarbonat, welcher bezwecken soll, etwa bei einer Zersetzung sich bildende oder sonst freiwerdende Säure sofort zu binden. Mehr als 2% werden nicht angewendet. Nach Guttmann[1]) ist ein solcher Zusatz von nicht genügender Wirkung und deshalb ganz überflüssig. Eine Beimischung von Anilin macht die Schiessbaumwolle dauernd alkalisch, sie würde ein eventuell eintretendes Sauerwerden stets hintanhalten und durch die sich langsam zersetzende Schiesswolle zum Aushalten der Stabilitätsprobe fähig machen. Solche Schiesswolle färbt sich aber braun und es ist die Beimischung eine Verfälschung. Abel hat zuerst empfohlen, die Schiessbaumwolle gegen mechanische Einflüsse unempfindlich zu machen und um eine Zersetzung möglichst zu verhindern, sie in feuchtem Zustande aufzubewahren.

Verbrennt man die Schiessbaumwolle im freien Raum, so verbrennt sie mit einer grossen orangegelben Flamme. Die Fortpflanzung der Entzündung ist etwa 8mal so schnell, als bei gewöhnlichem Pulver. Man kann deshalb kleine Mengen direkt auf Pulver abbrennen, ohne dass sich dieses entzündet. Im luftleeren Raum verhält sich die Schiesswolle ähnlich wie das Pulver. Sie explodiert durch heftigen Schlag zwischen harten Körpern, doch meist nur die direkt getroffenen Teilchen. Beim langsamen Erhitzen

---

[1]) Industrie der Explosivstoffe 1895.

entzündet sie sich. Gute Schiessbaumwolle, rasch erhitzt, soll eine Explosionstemperatur zwischen 180 und 184° haben.

Chemische Eigenschaften:

Die reine Cellulose (Holzfaser) teilt ihre chemische Zusammensetzung mit einer Anzahl anderer pflanzlicher Produkte, die äusserlich vollkommen von ihr abweichen, wie z. B. Stärke, Gummiarten, Dextrin u. s. w., denen alle dieselbe chemische Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukommt. Sehen wir von den für die Bildungsweise der Nitrocellulosen aufgestellten Theorien, auch von den von Vieille und Sarau neuerdings vorgeschlagenen ab, nach welchen die schon einmal verdoppelte Celluloseformel[1]) noch einmal verdoppelt gehöre (also: $C_{24}H_{40}O_{20}$), um ihre von den genannten Forschern hergestellten acht Nitrate der Schiessbaumwolle mit 13,47 bis herunter zu 6,76 % Stickstoff (Endecanitrocellulose — Tetranitrocellulose) unterbringen zu können, weil diese Theorien nicht die Erklärung verschiedener Zusammensetzungen ermöglichen, so bleiben nur noch die von Eder aufgestellten Formeln für die verschiedenen möglichen Zusammensetzungen übrig. Wie schon aus den obigen Ausführungen hervorgeht, sind je nach der Dauer der Einwirkung der Säuren und je nach ihrer Konzentration mehr oder weniger stark nitrierte Baumwollen oder Cellulosen möglich. Eder gelang es folgende Nitrate der Cellulose herzustellen:

$C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$	=	Hexanitrocellulose	mit	14,14 %	Stickstoff
$C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$	=	Pentanitrocellulose	„	12,75 „	„
$C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$	=	Tetranitrocellulose	„	11,11 „	„
$C_{12}H_{17}O_7(ONO_2)_3$	=	Trinitrocellulose	„	9,15 „	„
$C_{12}H_{18}O_8(ONO_2)_2$	=	Dinitrocellulose	„	6,76 „	„

Eine Cellulose mit einer NO_2-Gruppe, also Mononitrocellulose herzustellen, gelang Eder nicht. Von diesen fünf Körpern ist nur der erste als reine Schiesswolle anzusehen und vollständig unlöslich in einer Mischung von Aether und Alkohol. Die anderen sind sämtlich löslich und werden Kollodiumwollen (siehe diese S. 185) genannt. Chemisch ist die Nitrocellulose nicht, wie früher angenommen worden ist, als eine Nitroverbindung, sondern, wie Bechamp zuerst gezeigt hat, als ein Ester der Salpetersäure anzusprechen. Nur letztere Annahme erklärt ungezwungen das Verhalten der Schiessbaumwolle, sowie der Kollodiumwolle gegen verschiedene Reagentien, wie Eisenchlorür, Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelammonium etc., mit welchen sich aus der Schiessbaumwolle gewöhnliche Baumwolle wiederherstellen (regenerieren) lässt.

Neuere Versuche, höhere Nitrocellulosen als die Hexanitrocellulose mit 14,14 % Stickstoff herzustellen, hat Hoitsema[2]) vorgenommen, jedoch mit negativem Resultat, derselbe neigt bezüglich der den nitrierten Cellulosen zu gebenden Formeln der alten Auffassung zu und hält an dem Bestehen von Mono-, Di- und Tricellulosenitraten fest. Hiernach wäre die hochnitrierte Cellulose, also die eigentliche Schiessbaumwolle die Trinitrocellulose ($=C_6H_7(NO_2)_3O_5$), wobei die Celluloseformel, wie früher wieder einfach aufgenommen ist als: $C_6H_{10}O_5$.

Im übrigen ist die Bezeichnung Nitrocellulose anstatt Cellulosenitrate oder z. B. des Nitroglycerins, anstatt Salpetersäureglycerid, wie es richtiger

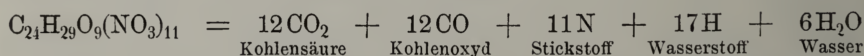
[1]) Die ältere Celluloseformel wurde $C_6H_{10}O_5$ geschrieben.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, S. 173.

heissen müsste, so eingewurzelt, dass sie nicht so leicht durch die richtigeren, der Konstitution dieser Körperklasse Rechnung tragenden Bezeichnungen allgemein verdrängt wird.

Die Verbrennungsprodukte der Schiessbaumwolle (chem. Theorie der Schiesswollverbrennung). Diese wurden von Hecker und Schmidt, von Teschenmacher und Porcet, sowie von Károlyi untersucht. Nachstehende Tabelle gibt die Resultate dieser Untersuchungen übersichtlich zusammengestellt an:

Zusammensetzung entstehender Gase in Volumprozenten	Hecker u. Schmidt	Teschenmacher u. Porcet	Károlyi a	Károlyi b	Bemerkungen
	Im Vacuum (Luftleere) verbrannt			unter hohem Druck explodiert	
Kohlenoxyd . . .	37,91	19,02	28,55	28,95	Aus Károlyis Untersuchungen geht hervor, dass die Beschaffenheit der Gase vom Druck und der Temperatur, bei welcher die Explosion stattfindet, abhängig ist. Wie man sieht, ist bei der Explosion unter hohem Druck kein Stickoxyd gebildet worden, bezw. ist dasselbe verschwunden. Dies führt Károlyi darauf zurück, dass bei der erhöhten Temperatur das Methan und der Wasserstoff reduzierend wirken, indem sie dem Stickoxyd Sauerstoff entziehen und so unter Abscheidung von Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser bilden, was aus dem Mehrgehalt an Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd hervorgeht.
Kohlensäure . . .	13,32	7,63	19,11	20,82	
Methan (= Sumpf- od. Grubengas) .	0	0	11,17	7,24	
Oelbilder des Gases	4,63	0	0	0	
Cyan	0	3,79	0	0	
Stickoxyd . . .	15,35	18,08	8,83	0	
Stickstoff	4,03	3,82	8,56	12,67	
Wasserdampf . .	24,76	47,66	21,93	25,34	
Wasserstoff . . .	0	0	0	3,16	
Unverbrannter Kohlenstoff als Rest	0	0	1,85	1,82	1 g Schiessbaumwolle gibt durchschnittlich nach Hecker u. Schmidt 588 ccm Gase. Nach Teschenmacher und Porcet 483 ccm Gase u. nach Károlyi[1]) 755 ccm Gase reduziert auf 0° u. 760 mm B.
	100,00	100,0	100,0	100,0	

Würde man nach Vieille und Sarau[2]) die Formel $C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$ für die eigentliche Schiessbaumwolle zu Grunde legen (vergl. S. 177), so kann man ihren Zerfall unter den Bedingungen, unter welchen sie gewöhnlich zur Explosion gelangt, durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11} = \underset{\text{Kohlensäure}}{12\,CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{12\,CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{11\,N} + \underset{\text{Wasserstoff}}{17\,H} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

Das Verhältnis des Kohlenoxyds zur Kohlensäure wechselt hierbei innerhalb gewisser Grenzen je nach dem Druck: 1 g liefert nach diesen Forschern 234 ccm Kohlenoxyd, 234 ccm Kohlensäure, 166 ccm Wasserstoff

[1]) Unter hohem Druck explodiert.

[2]) Memorial des Poudres et Salpetres T. II. p. 157; durch Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren. Metzlers Verlag, Stuttgart 1894.

und 107 ccm Stickstoff, alles reduziert auf eine Temperatur von 0° und 760 mm Barometerstand.

Die Kollodiumwollen geben zur Entstehung grösserer Mengen von Kohlensäure aus Kohlenoxyd auf Kosten des Wasserdampfes Veranlassung, wobei gleichzeitig Methan entsteht.

Wird die Schiessbaumwolle bei gewöhnlicher Temperatur oder einer ihr nahekommenden entzündet, so entwickelt sich eine grosse Menge von nitrosen Dämpfen, die man sofort durch den Geruch wahrnimmt, sowie Kohlenoxyd.

Die Schiessbaumwollgase sind wegen ihres Gehaltes an Kohlenoxyd giftig, ebenso das durch gewöhnliches Abbrennen entstehende Verbrennungsprodukt wegen des Gehaltes an Kohlenoxyd und an Nitrosedämpfen.

Chemische Prüfung und Analyse der Schiessbaumwolle.

Probenahme. Handelt es sich um lose Schiessbaumwolle, so entnimmt man aus jeder Kiste gleich grosse Proben an verschiedenen Stellen (oben, mitten, unten) und vereinigt die Muster von vier Kisten. Bei gepresster Schiessbaumwolle entnimmt man von ca. 1% der gesamten Lieferung je einen Körper, nimmt aus deren Mitte je eine gleich grosse Menge, zerreibt sie unter Durchmischen mit der Hand und reibt die Mischung durch ein feinmaschiges Metallsieb.

Feuchtigkeitsbestimmung. Man bringt eine gewogene Menge der Schiesswolle (ca. 1—2 g) in zuvor bei 50° getrocknete und gewogene Schälchen oder durch Aufbiegen des Randes von Papierblättern hergestellte Behälterchen und trocknet in einem Luftbad bei einer Temperatur von 50° C. bis zum konstant bleibenden Gewicht. Selbstverständlich kann man auch Wägegläser verwenden.

Die gesamten nachfolgenden Analysen werden auf die bei 50° C. getrocknete Schiessbaumwolle berechnet.

Mineralbestandteile (Asche). In einem geräumigen Platintiegel bringt man ein Stückchen aschenfreies, reines Paraffin zum Schmelzen und trägt in die geschmolzene Masse eine genau gewogene Menge von Schiessbaumwolle (2—4 g) ein, rührt mit einem starken Plattindraht um, und verascht über kleiner Flamme (Bunsenbrenner). Die Asche wird mit einer Lösung von Ammonkarbonat getränkt, die Lösung verdampft (Wasserbad) und der Rückstand zur Verflüchtigung des Ammonkarbonats schwach geglüht (Guttmann gibt an, dass man den Rückstand auf 200° erhitzen soll) und diese Behandlung mit Ammonkarbonat mehreremal wiederholt, bis das Gewicht konstant bleibt. Ist das Paraffin nicht aschefrei, so ist die zu benützende Parafinmenge zu wägen, und mit dem Paraffin zuvor eine Aschenbestimmung für sich genau nach obiger Vorschrift vorzunehmen und die Asche des Paraffins von der Asche Paraffin + Schiessbaumwolle in Abzug zu bringen. Oder man behandelt eine gewogene Menge Schiessbaumwolle (eventuell nach Entfernung des kohlensauren Kalkes durch Salzsäure, wie unten angegeben, ein Verfahren, das auch für die obige Methode Anwendung finden kann, wenn's nötig ist) im Platintiegel mit konzentrierter Salpetersäure, dampft ein, glüht vorsichtig und wägt den Tiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergibt den Aschegehalt der Schiesswolle (Verfahren von J. P. Wisser).

Bestimmung des kohlensauren Kalkes. Den Kalk, der, wie oben erwähnt, häufig einen indifferenten Zusatz bildet, um die Explosivkraft abzuschwächen, bezw. um irgend einen Zweck zu erfüllen, kann man aus der Asche nach den Regeln der quantitativen Analyse bestimmen. Weniger Arbeit machen folgende Verfahren:

5 g der Schiesswolle versetzt man mit 100 ccm Wasser und 20 ccm $^1/_1$ Normalsalzsäure, kocht die Mischung 6—7 Minuten lang, filtriert, wäscht mit heissem Wasser gut nach, drückt die Wolle noch gut mit den reinen Fingern aus, spült alles nochmals gut ab, lässt das Filtrat abkühlen und titriert mit einer $^1/_4$ Normalalkalilösung ($^1/_4$ Normal-Natron-, -Kali- oder -Sodalösung) unter Verwendung von Methylorange oder Lakmustinktur als Indikator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikcentimetern Salzsäure und Alkalilösung berechnet man den Gehalt an kohlensaurem Kalk

1 ccm $^1/_4$ Normalsalzsäure = 12,5 mg kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$).

Man kann aber auch den kohlensauren Kalk durch 24 Stunden langes Digerieren von 5 g Schiesswolle mit verdünnter Salzsäure herauslösen, die Säure abfiltrieren, die Schiesswolle mit heissem Wasser gut auswaschen, trocknen und wägen. Der Gewichtsunterschied der ursprünglichen Schiesswolle und der getrockneten ergibt den Gehalt an kohlensaurem Kalk. Um zuverlässige Resultate mit dieser Methode zu erhalten, muss die in Arbeit zu nehmende Menge Schiesswolle zuvor bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann erst mit der Salzsäure behandelt und zum Schluss die Schiesswolle wieder bei 50° bis zum konstant bleibenden Gewicht getrocknet werden.

Entzündungstemperatur. Man benutzt 0,05 g Schiesswolle, gibt sie in ein Reagenzglas, stellt dasselbe in ein auf 100° erhitztes Oelbad und erhitzt langsam weiter und notiert die an einem in das Oelbad eingehängten Thermometer abzulesende Temperatur, bei welcher die Schiesswolle Feuer fängt. Dies soll bei einer guten Schiesswolle nicht unter 180° geschehen. Ein geringer Unterschied besteht zwischen allmählicher und plötzlicher Erwärmung der Schiessbaumwolle. Man nimmt diese Prüfung vor, wie sie S. 135 beim Schiesspulver angegeben worden ist. Selbstverständlich kann man zu diesem Zweck auch den eben daselbst beschriebenen Beinschen Apparat benützen.

Stickstoffbestimmung. Dieselbe beruht auf der Entwickelung von Stickoxydgas beim Zusammenbringen der Schiesswolle oder anderer Nitropräparate mit verschiedenen Reagentien, Messung des zur Entwickelung gelangenden Gases und Berechnung des Stickstoffgehaltes aus dieser Gasmenge; hierzu bedient man sich verschiedener Methoden. In Frankreich ist z. B. die Schlössingsche Methode üblich; diese Methode wird jedoch auch bei uns benützt, sie wird aber wohl als die von Schultze und Thiemann verbesserte Schlössingsche Methode bei uns hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung des Nitrat- (Salpetersäure-) Gehaltes in Trink- und Gebrauchswässern angewandt und beruht auf der Zersetzung dieser Körper (auch der Schiessbaumwolle) mittels einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorür und konzentrierter Salzsäure. Die Eisenchlorürlösung wird durch Auflösen von Eisennägeln in konzentrierter Salzsäure hergestellt, wobei aber das Eisen stets im Ueberschuss vorhanden sein muss. Es ist hier nicht der Ort, diese Methode näher zu beschreiben, Interessenten müssen vielmehr auf die ein-

schlägige Fachlitteratur verwiesen werden. Guttmann widmet dieser Methode in seiner Industrie der Explosivstoffe 1895 eine ausführliche, sehr klare Beschreibung. Ferner sei verwiesen auf die grosse Zahl anderer gasometrischer Methoden. Fast allgemein im Gebrauch ist das Lungesche Nitrometer, ein Instrument, das übrigens seiner vielseitigen, allgemeinen Anwendungsfähigkeit dem Chemiker ein unentbehrlicher Apparat geworden ist. Verfasser kennt einen guten Teil der vielen Gasmessapparate aus eigener Erfahrung, ist deshalb in der Lage, für unsere speziellen Zwecke das Lungesche Gasvolumeter in seiner neuen Form ganz besonders empfehlen zu können. Da auf dieses Instrument mehrfach verwiesen ist, so ist seiner Beschreibung und Anwendung ein besonderes Kapitel gewidmet (siehe dies). Auf die Stanojewitsche Methode [1]) sei hier hingewiesen. Dieselbe ist umständlicher zu handhaben, als das Nitrometer, da die durch den Zersetzungsprozess mit Quecksilber und Schwefelsäure sich ergebenden Gase unter einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt werden und man vermittelst einer, der Schiffschen Gasmessröhre ähnlichen Vorrichtung, welche mit einer Niveaukugel versehen ist und Kalilauge enthält, die Kohlensäure, die man in den Apparat eingeleitet hat, absorbieren muss. Der Verbrauch an Kalilauge ist hierbei erheblich, ausserdem hält beim Arbeiten mit einem Kippschen Kohlensäureentwickelungsapparat die Schwierigkeit, sofort luftfreie Kohlensäure zu erhalten, auf, weil man längere Zeit CO_2 entwickeln muss, ehe man sie in den Apparat hineinschicken kann. Das Arbeiten mit der Stanojewitschen Methode erfordert mehr Geschick, die erhaltenen Resultate sind gut, jedoch dürfte der Apparat nur da Verwendung finden, wo man nicht häufig in die Lage kommt, solche Analysen ausführen zu müssen, und auch sonst Arbeiten, wo man das Nitrometer als Gasvolumeter verwendet, nicht vorkommen.

Bestimmung der nicht nitrierten Cellulose. 5 g trockener Schiessbaumwolle kocht man eine halbe Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium, lässt 24 Stunden lang absitzen, giesst vorsichtig ab und kocht die nicht in Lösung gegangene Cellulose nochmals eine halbe Stunde lang mit einer neuen Menge Schwefelnatrium; den Rückstand sammelt man auf einem bei 50° getrockneten und tarierten Leinwandfilter, wascht ihn mit heissem, destilliertem Wasser so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser mit Bleiacetat keine Reaktion mehr gibt. Alsdann behandelt man den Rückstand auf dem Leinwandfilter mit verdünnter Salzsäure und wascht wieder mit heissem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser mit Silbernitratlösung keine Chlorreaktion mehr gibt. Man trocknet nun das Filter samt Rückstand in einem Wägeglas oder Uhrglas bei 50°, bis das Gewicht konstant bleibt, und äschert das gewogene Filter + Rückstand in einem Platintiegel ein und wägt. Das Gewicht der vorhandenen nitrierten Cellulose berechnet sich wie folgt: Gewicht des Filters mit dem Rückstand minus Gewicht des Filters + Gewicht der Asche = nicht nitrierte Cellulose.

Wie man sieht, beruht das Verfahren darauf, dass nitrierte Cellulose in heisser Schwefelnatriumlösung gelöst wird, die nicht nitrierte (= gewöhnliche) Cellulose dagegen nicht.

Eine andere Methode (J. P. Wisser) beruht auf der Löslichkeit der gewöhnlichen Cellulose in zinnsaurem Natron. 5 g der zu untersuchenden

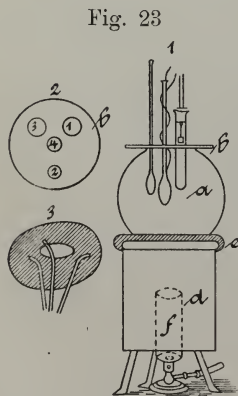
[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 676.

getrockneten Schiessbaumwolle kocht man mit einer Lösung von zinnsaurem Natron $^1/_4$ Stunde lang, sammelt den Rückstand auf einem Filter, wäscht ihn mit destilliertem Wasser gut aus, trocknet wie oben angegeben und wägt; der Rückstand ist die nitrierte Cellulose, die Menge der nicht nitrierten ergibt sich aus der Differenz.

Bestimmung der löslichen Schiessbaumwolle (Kollodiumwolle). Eine gewogene Menge der Schiessbaumwolle (ca. 3 g) gibt man in cylindrisches, mit eingeriebenem Glasstöpsel, ca. 200 ccm fassendes sogenanntes Wägeglas und übergiesst sie mit 150 ccm Aetheralkohol (bestehend aus einer Mischung von 2 Teilen Aether mit dem spezifischen Gewicht 0,735 und 1 Teil Alkohol mit dem spezifischen Gewicht 0,805) und lässt unter häufigem Umschütteln und unter Vermeidung eines Verlustes an Aetheralkohol 6 Stunden lang einwirken. Ist die Lösung oberhalb der Schiesswolle klar geworden, so hebert man einen aliquoten Teil des Aetheralkohols in ein tariertes Kölbchen (z. B. 50—75 ccm), destilliert oder dampft den Aetheralkohol ab. Der Rückstand, wenn ein solcher verbleibt, ist lösliche Schiesswolle. Man trocknet nach der Destillation oder dem Abdampfen im Wasserbad bei einer Temperatur von 50° C. bis zum konstant bleibenden Gewicht, rechnet die so in dem aliquoten Teil Aetheralkohol gefundene Menge löslicher Schiessbaumwolle auf die angewandte Gesamtmenge an Aetheralkohol um (auf 150 ccm) und findet so den Gesamtgehalt in der in Arbeit gewonnenen Menge. Dieses Resultat rechnet man sodann weiterhin um auf Prozente in getrockneter Schiessbaumwolle (nach der englischen Vorschrift).

Die Stabilitäts- oder Wärmeprobe. Die Stabilitätsprobe ist eine von England aus an die anderen Länder übergegangene, amtliche Probe. Sie hat den Zweck, die Nitrokörperexplosivstoffe auf langsame Zersetzungsvorgänge, bezw. leicht eintretende Zersetzungsvorgänge beim Erwärmen zu prüfen, und gründet sich auf den Nachweis der sich hierbei entwickelnden salpetrigen Säure. Sie besteht darin, dass die Schiessbaumwolle oder auch andere der Nitrokörperklasse angehörende Explosivstoffe in einem Reagenzglas bei einer bestimmten Temperatur erwärmt und die Anzahl von Minuten beobachtet wird, welche bis zum Erscheinen einer braunen Linie von gewisser Intensität verläuft, die auf einem mit einer Lösung von gleichen Teilen Glycerin und Wasser befeuchteten und an einem Glashaken, der in einem Kautschukstöpsel steckt, befestigten und in das Reagenzglas eingehängten Streifen Jodkaliumstärkekleisterpapier erscheint. In Deutschland verwendet man Jodzinkstärkekleisterpapierstreifen, nimmt zur Probe 1 g fein zerteilter Schiessbaumwolle und verlangt, dass beim Einhalten einer Temperatur von 80° C., was durch Einstellen des beschickten Reagenzglases in ein Wasserbad und mit Hilfe von Thermoregulatoren ermöglicht wird, die Färbung des Papierstreifens während einer Zeit von 25 Minuten nicht eintrete. Fig. 23, 1, 2, 3 zeigt den in England benützten amtlichen Prober: a. ist ein kugelförmiges Wasserbad von Glas oder Kupfer. Sein Durchmesser beträgt 20,3 cm, am oberen Rand 12,9 cm. Dasselbe wird mit Wasser bis zu 6 mm unter den Rand angefüllt. b ist ein Kupfer-

Fig. 23



blechdeckel (siehe auch Fig. 23, 2) von 15,2 cm Durchmesser, welcher durchlocht ist. Loch 1 und 2 nehmen die Probiergläschen auf, Loch 3 das von 0—100° eingeteilte Thermometer und 4 den Thermoregulator, welcher jedoch auch entbehrt werden kann. An die Löcher 1 und 2, welche für die Probiergläschen bestimmt sind, ist, wie es Fig. 3 veranschaulicht, eine Drahtführung angelötet, welche die Gläschen in bestimmter Lage hält. Das Wasserbad ruht auf einem Dreifussgestell (Höhe 35,6 mm), welches mit einem groben Eisendrahtsieb e bedeckt ist und mit einem Mantel aus dünnem Weissblech oder Kupferblech d umgeben ist. Erhitzt wird das Wasserbad durch einen mit Glascylinder versehenen Argandbrenner f, welcher in das Dreifussgestell eingesetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass derjenige, der in derartigen Arbeiten geübt ist, manche unwesentliche Teile des Apparates durch andere ersetzen kann, ohne der Einheitlichkeit und Gleichmässigkeit des Versuches Abbruch zu thun.

Neuere Versuche Guttmanns[1]) haben nun gezeigt, dass bei zusammengesetzten Nitrocellulosen, also für die meisten rauchlosen Pulver und manche andere Sprengstoffe, die gegenwärtig vorgeschriebene Wärmeprobe nicht angewendet werden kann, nachdem die Jodreaktion durch verschiedene Bestandteile dieser Körper, z. B. durch Fette, Oele, Aceton, Essigäther, Vaseline, Anilin und andere verhindert werden kann. Guttmann empfiehlt daher[2]) zur allgemeinen Annahme folgende Methode:

Die zu prüfenden Explosivstoffe werden fein zerteilt, rauchlose Pulver fein gemahlen und gesiebt. Alsdann bringt man 1,5 g von der zu prüfenden Probe in ein Reagensglas und hängt, wie nach der alten Methode, einen aus reinem Filtrierpapier bestehenden 25 mm langen, 10 mm breiten Streifen hinein.

Nun nimmt man einen Tropfen Diphenylaminlösung, deren Bereitung unten beschrieben ist, mit einem Glasstab auf und berührt die beiden oberen Ecken des Filtrierpapierstreifens dergestalt, dass, wenn die beiden Tropfen zusammenlaufen, ungefähr ein Viertel des Streifens damit befeuchtet ist. Die Temperatur des Wasserbades, die eingehalten werden soll, hat 70° zu betragen, und die Reaktion auf dem Streifen soll sich nicht vor Verlauf von 15 Minuten zeigen. Die Reaktion beginnt damit, dass der feuchte Teil des Papiers eine grünlichgelbe Farbe annimmt, und von diesem Augenblick an ist das Papier dauernd zu beobachten. Eine bis zwei Minuten darauf wird plötzlich ein dunkelblauer Streifen zwischen dem feuchten und trockenen Teil des Papierstreifens sichtbar, und dies ist der zu beobachtende Zeitpunkt.

Guttmann hofft, dass diese einfache Prüfungsmethode als Normale angenommen werde.

Die Diphenylaminlösung bereitet man sich folgendermassen: Man nehme 0,1 g reines krystallisiertes Diphenylamin, gebe es in einen Glasstöpselkolben mit weitem Hals, füge 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (10 ccm konzentrierte Säure und 40 ccm destilliertes Wasser) hinzu und bringe das Diphenylamin durch Erwärmen des Kolbens auf dem Wasserbad bei einer Temperatur von 50—55° in Lösung. Nach dem Abkühlen mischt man der Lösung 50 ccm gereinigtes (doppeltdestilliertes) Glycerin bei und bewahrt sie an einem vor Licht geschützten Orte auf.

---

[1]) Dinglers polytech. Journal 78, Bd. 304, S. 37. 1897.
[2]) Ebendaselbst.

Anwendung der Schiessbaumwolle. Zum Sprengen, zu Granaten und Torpedofüllungen, zur Herstellung gemischter Sprengstoffe; aus der am Schlusse abgedruckten Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen vom 19. Oktober 1893 I § 2, kann die Verwendungsart der Nitrocellulose zu derartigen gemischten Sprengstoffen nachgesehen werden. Ausserdem wird sie mit chlorsaurem Kali, Salpeter u. s. w. getränkt. Mit Salpeter versetzte Schiessbaumwollpatronen kommen bei uns unter dem Namen „Bergwerkspatronen", in England unter dem Namen „Tonite" im Handel vor. Ausgedehnt ist ihre Verwendung zur Fabrikation rauchloser Pulver.

Die Kollodiumwolle dient ausser zur Herstellung rauchloser Pulver zur Fabrikation von Celluloid, in der Medizin zur Herstellung von Kollodium, als Säurefiltriermaterial.

In der Kunstfeuerwerkerei benützt man sie zur Erzielung von Flammeffekten, namentlich in der Theaterfeuerwerkerei, und imprägniert sie zu diesem Zweck häufig mit flammenfärbenden Salzen (z. B. Strontiansalpeter u. s. w.). Man stellt sie dadurch her, dass man die fertige Schiesswolle in Lösungen dieser Salze eintaucht und die Schiesswolle, nachdem sie sich gut mit der Lösung vollgesogen hat, ausdrückt und sie bei gelinder Wärme trocknet (nicht über 40° C.).

Darstellung der Schiessbaumwolle im kleinen. Diese passt sich der Fabrikation im grossen an. Man bringt das Säuregemisch in einen Steinzeugtopf, kühlt es gut ab (im Sommer durch Einstellen des Topfes in Eis) und bringt die Baumwolle (kardätschte Baumwolle), nachdem sie ca. eine Viertelstunde in einer 1%igen Sodalösung gekocht — behufs Entfernung des Fettes — sodann gründlich ausgewaschen und scharf getrocknet hat, mittels eines starken, hakenförmig gebogenen Glasstabes in das Säuregemisch (3 Gewichtsteile von mindestens 1,49 spezifischem Gewicht und 1 Gewichtsteil Schwefelsäure mit 1,833 spezifischem Gewicht), tränkt die Baumwolle tüchtig durch, was einige Minuten währt, nimmt sie heraus, drückt sie an die Innenwand des Topfes an, dass die Säure abtropft, und bringt sie nun so, wie sie ist, in einen anderen Steingattopf, der mit einem Steingutdeckel versehen ist. In diesem wird sie nun 24 Stunden lang belassen, wobei man auf eine kühle Temperatur des Raumes hält, 10—14°, in welchem der Topf, bezw. die Töpfe stehen, und wäscht nach Ablauf dieser Frist die so nitrierte Baumwolle tüchtig mit Wasser aus, wie die beim Nitropapier für das Auswaschen und Wässern gegebene Vorschrift lautet. Getrocknet wird die Baumwolle in einem Raum, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt. Im Sommer kann man bei trockenem Wetter die Schiesswolle auch im Freien, jedoch nur im Schatten, trocknen. Man bewahrt die so im kleinen bereitete Schiesswolle lose in Schachteln verpackt auf. Genau in derselben Weise verfährt man zur Herstellung der aus Schiessbaumwolle bestehenden Zündschnüre (Zündfäden), nur verwendet man Strähne locker gesponnener Baumwolle, welche man auch genau wie oben angegeben durch Auskochen in Sodalösung, Auswaschen und scharfes Trocknen für die Nitrierung vorbereitet. Eine Vorschrift zur Nitrierung der Baumwolle (lose Wolle oder gesponnene Fäden) durch direkt aus Salpeter mittels Schwefelsäure entwickelte Salpetersäure folgt nachstehend:

120 g Salpeter mische man in einem Steingutgefäss (z. B. in einer Reibschale) mit 180 g konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht = 1,83)

und lasse dann genau eine Viertelstunde stehen. Alsdann knete man 7,5 g der gereinigten Baumwolle hinein, lasse dieselbe 2—3 Minuten darinnen und wasche sie dann mit viel Wasser, zuletzt mit heissem Wasser tüchtig aus und trockne sie zwischen Löschpapier. Die Vorschrift genügt, wenn es sich um die Herstellung einer kleinen Portion und für raschen Verbrauch handelt. Dass man zur Erzielung von Flammeneffekten die fertige Schiessbaumwolle und auch die Schiesswollzündfäden mit Strontian- und Barytsalpeter und ähnlich wirkenden Salzen imprägnieren kann, ist bei der Anwendung der Schiessbaumwolle (S. 184) gesagt worden.

Pyropapier.

Als Pyropapier, das ist aus Papier, das ja aus Cellulose besteht, hergestelltes Cellulosenitrat (Nitrocellulose) wird letztere, ausser zur Herstellung von Zündspiegeln und rauchlosem Pulver in der Kunstfeuerwerkerei zur Erzielung verschiedener Feuereffekte, zur Feuervermittelung anstatt des Schiesspulverzündpapiers, insbesondere aber zur Herstellung von sogenannten Meteorpapieren benützt, das sind Papiere, die mit feinen Metallfolien bedruckt sind und infolge dessen verschiedene Funkeneffekte geben. Zu Scherzartikeln wird übrigens das Pyropapier auch benützt, z. B. als Zigarettenpapier. Der Betreffende kann die damit gewickelte Zigarette nicht rauchen, da das Papier rasch abbrennt und der Tabak auseinanderfällt.

Darstellung im kleinen. Man benützt aschearmes Löschpapier, z. B. auch gewöhnliches weisses Filtrierpapier. In eine geräumige Steinzeugschüssel bringt man ein Säuregemisch, wie es oben bei der Schiessbaumwolle beschrieben ist, das man so gut als möglich (im Sommer durch Einstellen des Mischgefässes in Eis, im Winter durch längeres Stehenlassen im Freien) abgekühlt hat, und taucht Bogen für Bogen ein. An Säuregemisch ist etwa die 40—50fache Menge des Gewichts der Bogen erforderlich. Man lässt die Säure etwa 5 Minuten auf jeden Bogen einwirken. Der mit der Säure getränkte Papierbogen kommt nun in ein Auswaschgefäss, wo er kurze Zeit herumgeschwenkt wird, dann kommt er in einen Bottich, der einen geregelten Wasserzu- und -abfluss hat. In diesen Bottich bringt man nun die wie oben abgespülten Bogen nacheinander und lässt die Bogen längere Zeit darin wässern, wobei man die Bogen täglich einmal herausnimmt und umlegt. Zur Erzielung von Säurefreiheit ist ein mindestens 3 Wochen langes Wässern erforderlich. Die Wässerung kann man auch in anderen Vorrichtungen, z. B. in Fischkästen vornehmen. In letzterem Fall genügt ein alle 3—4 Tage stattfindendes Umlegen. Hat man nicht auf eine längere Beständigkeit des Pyropapiers zu sehen, z. B. bei raschem Verbrauch, so genügt auch ein 8—10tägiges Wässern. Hat man kein fliessendes Wasser zur Verfügung, so bringt man die Bogen in einen Bottich mit Wasser, nimmt sie täglich mehreremal heraus, lässt sie abträufeln, und erneut beim jedesmaligen Herausnehmen der Bogen zugleich das Wasser. Man wässert auf diese Weise 10—15 Tage. Soll aber das Pyropapier vollkommen säurefrei, also beständiger sein, so ist eine Wässerung der letzteren Art von mindestens 8 Wochen notwendig.

Kollodiumwolle.

Die Kollodiumwolle ist die schwächer nitrierte Cellulose, hat also einen geringeren Stickstoffgehalt. Eder nimmt, je nachdem fünf oder weniger Wasser-

stoffatome der Cellulose durch die Nitrogruppe ersetzt sind, die Pentanitrocellulose, Tetra-, Tri- und Dinitrocellulose als Kollodiumwolle an. Sämtliche Arten sind im Aetheralkoholgemisch löslich, und es ist die Kollodiumwolle gewöhnlich ein Gemisch dieser vier löslichen Arten, jedoch ist es möglich, den Grad der Nitrierung einzuhalten und als Kollodiumwolle je nach ihrem Verwendungszweck in der Photographie oder für Sprenggelatine (Gelatinedynamit) oder für die Herstellung rauchlosen Pulvers besondere Nitrationsstufen einzuhalten. Für die Herstellung dieser verschiedenen Arten sind mehrere Verfahren üblich. Im allgemeinen nimmt man ein aus gleichen Gewichtsteilen 75%iger Salpetersäure (1,440 spezifisches Gewicht) und 96%iger Schwefelsäure (1,840 spezifisches Gewicht) bestehendes Säuregemisch, welches auf 40° erwärmt wird und nitriert in den oben bei der Schiesswolle angegebenen Nitriergefässen oder Apparaten. Die Dauer der Nitrierung beträgt 1—1½ Stunden. Im übrigen verfährt man genau wie bei der Herstellung der Schiessbaumwolle.

Lösliche Schiessbaumwolle wird zur Herstellung des Kollodiums, welches eine Lösung ersterer in einem Gemisch von Aetheralkohol ist, sowie in der Photographie und, wie schon erwähnt, zur Fabrikation von Gelatinedynamit, von rauchlosem Pulver verwendet. Ferner verwendet man sie zur Herstellung von Celluloid, nur nitriert man zu diesem Zweck nicht Baumwolle, sondern Seidepapier. Als Zaponlack (15 g Kollodiumwolle gelöst in 500 ccm Amylacetat) bedient man sich ihrer zum Lackieren von photographischen Negativen.

Die Prüfung des Pyropapiers und der Kollodiumwolle erfolgt wie die Prüfung der Schiessbaumwolle.

Rauchloses Pulver.

Ueber das rauchlose Pulver folgen allgemeinen Interesses halber einige Angaben:

Auf rechnerischem Wege wurde gefunden, dass durch Verkleinerung des Geschossdurchmessers im Gewehr sich weit grössere Wirkungen würden erzielen lassen, wenn man ein kräftiger wirkendes Pulver hätte. Diese kräftigeren Pulver suchte man in den Nitrocellulosen, die ausserdem noch den Vorteil der Rauchlosigkeit haben, denn bei der Verbrennung der Schiessbaumwolle und der ihr ähnlichen Körper bildet sich aus dem Kohlenstoff Kohlensäure, aus dem Wasserstoff Wasser, wozu der Sauerstoff teils schon in der Baumwolle, in genügender Menge aber von den Nitrogruppen geliefert wird, während der Stickstoff aus den Nitrogruppen als solcher entweicht. Bei der Explosion kann also, da die entsprechenden Gase farblos sind, kein Rauch entstehen, und das kleine Wölkchen, das beim Schiessen mit diesen Pulversorten entsteht, ist Wasserdampf, der sich bekanntlich sehr rasch verzieht.

Schiessbaumwolle für sich ist nun für Gewehre nicht zu gebrauchen, da sie dieselben zersprengen würde, anstatt die Kugel in Bewegung zu setzen. Um nun die Wirkung der Schiesswolle abzuschwächen, nimmt man dieselbe oder auch schwächer nitrierte Wolle (die sogenannte Kollodiumwolle), behandelt sie mit Lösungsmitteln bezw. Gelatinierungsmitteln (siehe weiter unten), fügt ihr indifferente Substanzen (z. B. Kampher)

zu, verdunstet die Lösungsmittel und hat als Rückstand eine Masse, welche dann mittels geeigneter Maschinen zu Würfeln und Plättchen geformt wird und die nun so ein rauchloses Pulver darstellt. Auf diesem einen Wege ist es schon möglich, Pulver verschiedenster Stärke und für die verschiedensten Zwecke herzustellen. Die Sprenggelatine ist oben schon erwähnt worden; sie ist der kräftigste Sprengstoff, den wir haben, und man hat es in der Hand, die Sprengkraft je nach dem Mischungsverhältnis von Schiesswolle und Nitroglycerin abzuschwächen oder zu verstärken. Verdünnt man jedoch das Nitroglycerin, bevor man die Schiesswolle in ihm löst, mit Aceton und gibt in die Lösung zur Abschwächung der Explosivkraft indifferende Zusätze und bringt den Rückstand mit Hilfe von Pressen oder anderen Maschinen in die Form von Fäden von bestimmter Dicke und lässt aus diesen den Rest des Acetons verdunsten, so haben wir den Cordit (von Corde = Strick), der als rauchloses Pulver bei der englischen Armee eingeführt ist. Man hat natürlich eine ganze Reihe von Verfahren, um die nitrierte Cellulose zu gelatinieren. Als Mittel hierzu dienen ausser Aceton und Nitroglycerin Amylalkohol, Essigäther, Gemenge von Nitroglycerin mit Nitrobenzol etc., als indifferente Zusätze sind Kampher, Anilin, Harze, Schiffspech, Tannin, Diphenylamin zu nennen.

Durch diese Verfahren wird also die nitrierte Baumwolle in eine colloidale Form (gequollene Masse) übergeführt und ihre Struktur zerstört, ohne dass ihre chemische Zusammensetzung alteriert wird. Hierdurch gelingt es allein schon, den Verlauf der Explosion zu verlangsamen und unbeschadet der freiwerdenden Gasmenge den Druck so weit zu reduzieren, dass er das für Geschosswandungen und Gewehrläufe zulässige Maximum von ca. 3000 Atmosphären nicht überschreitet. Ausserdem wird aber die Explosionskraft noch durch die oben erwähnten indifferenten Zusätze geregelt, sowie durch die Körnung. Es ist hier nun nicht der Ort, alle die rauchlosen Pulver zu besprechen, doch sind weiter unten die ersten als Jagdpulver schon seit vielen Jahren im Gebrauch befindlichen rauchlosen Pulver kurz beschrieben; ferner ein Präparat von Nobel, das mit dem Cordit Aehnlichkeit hat. Der Gang der Fabrikation solcher Pulver, wie er in verschiedenen Staats- und Privatfabriken üblich ist, ist nicht in seinen Einzelheiten bekannt, da einzelne Fabriken verschiedene Umstände in der Fabrikation noch als Geheimnis wahren, und beide Arten von Fabriken, die von Staat und die von Privaten, glauben jede, im Besitze der besten Fabrikationsmethode zu sein. Der Gang einer solchen Fabrikation ist zur Zeit folgender [1]):

Die nitrierte Baumwolle wird in Essigäther oder in Mischungen gelöst, deren wesentlichster Bestandteil in den meisten Fabriken Essigäther ist. Hierdurch wird die Schiessbaumwolle gelatiniert. Die gelatinierte Masse wird nun in Knetmaschinen durcheinander gemengt, dann unter Walzen zu dünnen, im auffallenden Licht durchscheinenden Platten ausgewalzt und getrocknet. Aus diesen Platten wird schliesslich das Pulver selbst in Form kleiner, viereckiger Blättchen ausgeschnitten oder auch in Form von linsenartigen Körperchen ausgestanzt. Der Essigäther wird hierauf durch einen besonderen Trockenprozess entfernt. Nach dem Körnen (Ausschneiden der Blättchen etc.) schleift ein Rollieren mit Graphit die beim Schneiden rauh gebliebenen Kanten ab, damit eine zu rasche Fortpflanzung

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 81.

der Entzündung von Korn zu Korn vermieden werde. Die Fabrikation hat es in der Hand, durch die Dicke der Platten, oder durch die Grösse der Blättchen oder Körner die Verbrennungsgeschwindigkeit in weit einfacherer Weise den verschiedenen Verhältnissen von Waffe und Geschoss anzupassen, als dies beim alten Pulver (Schwarzpulver) je möglich war.

Für kleinkalibrige Infanteriegewehre macht man die Blättchen bei uns 0,3 mm stark, für Geschütze von 0,7 mm an aufwärts. Die Seitenlängen der einzelnen Blättchen betragen etwa 1,3 mm beim Gewehr-, von 3 mm ab beim Geschützpulver. Die Hauptaufgabe der Fabrikation besteht darin, das Pulver vollkommen gleichmässig und gegen Einflüsse der Witterung unempfindlich zu machen, so dass es nach jahrelanger Aufbewahrung selbst unter ungünstigsten Verhältnissen die vollkommen gleiche Kraftäusserung erzielt.

Das erste rauchlose Pulver wurde schon im Jahre 1865 von dem preussischen Artilleriebersten Schultze[1]) hergestellt, indem er auf fein zerfasertes Holz, ein aus Salpetersäure und Schwefelsäure bestehendes Säuregemisch einwirken liess und so eine Nitrocellulose darstellte, welche er nach der weiteren Behandlung durch Auswaschen mit Sodalösung und mit Wasser mit der Auflösung von Kalisalpeter oder Barytsalpeter tränkte. Das Pulver wird jetzt noch zu Jagdzwecken fabriziert. Es ist dem englischen Jagdpulver ähnlich, welches als E. C. Pulver bezeichnet wird, und das durch Tränken von Schiessbaumwolle mit Kalium- und Barytsalpeter und Körnen unter Zuhilfenahme eines Lösungs- und Bindemittels bereitet wird. Für Militärzwecke eigneten sich beide Pulver nicht, da sie mit Militärwaffen eine ungenügende Treffsicherheit ergaben.

Als Militärpulver wurde das rauchlose Pulver zuerst in Frankreich eingeführt. Dasselbe wurde von Vieille hergestellt, und für das kleinkalibrige Lebelgewehr verwendet. Trotzdem die Herstellung des Vielleschen Pulvers nicht bekannt ist, so war es doch nicht zweifelhaft, dass dasselbe zur Klasse der nitrocellulosen Pulver gehöre. Da nun die Herstellung rauchloser Pulver aus Schiessbaumwolle auch in anderen Staaten bekannt gewesen ist, so stand der Einführung solcher Pulver bei den übrigen Staaten nichts im Wege.

Nobel lässt zur Darstellung rauchlosen Pulvers einen Teil Kollodiumwolle in 6—8 Teilen Nitroglycerin bei niedriger Temperatur und unter Anwendung von Luftleere aufquellen. Dann wird durch eine Centrifuge oder durch eine Presse soviel von dem Nitroglycerin entfernt, dass schliesslich eine Masse oder ein Kuchen zurückbleibt, deren Mischungsverhältnis aus gleichen Teilen besteht. Die Kuchenmasse wird nun zerstückelt und behufs Lösung und Gelatinierung der Kollodiumwolle in dem Nitroglycerin auf 60 bis 90° erwärmt. Bei eben dieser Temperatur wird die Masse komprimiert und zu dünnen Platten ausgewalzt. Das Pulver kommt in Form von Würfeln oder kleinen Blättchen zur Verwendung. Ausser dieser Sorte, mit welcher von der Firma Krupp in Essen umfassende Schiessversuche gemacht worden sind, über deren Resultat in Fehling-Hells Handwörterbuch der Chemie, Bd. VI S. 209 berichtet ist, sind eine ganze Reihe solcher Herstellungsverfahren patentiert worden, doch würde es zu weit führen, ihre Zusammensetzung hier zu besprechen. Zum weiteren Ver-

[1]) Dinglers polytech. Journal 174, S. 323; 175, S. 453.

ständnis möge aber dienen, dass wir, wenn man das allbekannte Kollodium verdunsten lässt, in dem sich als Rückstand ergebenden Häutchen quasi ein rauchloses Pulver besitzen, wenn man dieses zu kleinen Stücken schneidet. Wenn nun auch die Sache in praxi nicht so einfach liegt, wie eben geschildert, so ist sie doch immerhin ähnlich.

Ausser diesen Cellulosenitraten werden aber auch Stärke- und Zuckerarten, die man alle zusammen unter dem Kollektivnamen Kohlehydrate zusammenfasst, nitriert; man hat aus ihnen Knallzucker, Nitrostärke, Nitromannit etc. dargestellt und in die Sprengtechnik einzuführen gesucht. Mühlhäuser, der eine grössere Arbeit über Nitrostärke veröffentlicht hat [1]), empfiehlt dieses Präparat in Verbindung mit Nitrojute (Jute ist die Bastfaser aus den Stengeln der Jutepflanze, einer Art Hanf) zur Herstellung rauchlosen Pulvers. Zu diesem Zwecke befeuchtet man z. B. 6 g Nitrojute und 2 g Nitrostärke in einem Porzellanmörser mit der nötigen Menge Essigäther, arbeitet die Mischung bis zum Verschwinden aller Knötchen tüchtig durch, walzt die Masse zu dünnen Kuchen aus, trocknet und schneidet sie in Blättchenform. Der Entzündungspunkt dieses Pulvers liegt bei 160°.

Anmerkung über Sprengstoffe mit flüssiger Luft. Diese neue und eigenartige Verwendung flüssiger Luft glaube ich nicht unbesprochen lassen zu sollen, um so mehr als sie auch allgemeines Interesse bietet.

Die flüssige Luft, welche Dewar und Flemming vor mehreren Jahren zum erstenmal im Laboratorium der Royal Institution in London dargestellt haben, hat vor kurzem Professor Linde in München mittels seiner von ihm konstruierten Luftverflüssigungsapparate in grösseren Mengen darzustellen gelehrt und für die eigenartige Flüssigkeit auch industrielle Verwertung gefunden. Eine kleine Anlage, die mittels eines kleinen Motors betrieben wird, gestattet in der Stunde 1 l flüssige Luft darzustellen, auch lässt sich durch besondere Manipulationen mit diesen Apparaten der Sauerstoffgehalt in der flüssigen Luft stark anreichern, so dass man schliesslich eine Flüssigkeit erhält, die 90 % Sauerstoff und nur noch 10 % Stickstoff enthält. Von dieser Eigenschaft macht Professor Linde Gebrauch um brisant wirkende Sprengmittel herzustellen. Durchtränkt man gepulverte Kohle oder Baumwolle, ferner Korkabfälle u. dergl. mit dieser Flüssigkeit und entzündet die Mischung, so brennt diese rapid ab. Man hat also eine Art Pulver oder Schiessbaumwolle, d. h. aber in letzterem Fall nur äusserlich, die mit flüssiger Luft getränkten Cellulosen (Baumwolle etc.) verändern sich nicht, wie dies beim Nitrieren der Fall ist, sondern verbrennen eben rapid in dem Sauerstoff, wie dies ja in den kalorimetrischen Bomben durch die Verbrennung im reinen Sauerstoff unter Druck schon lange für kalorimetrische Zwecke gehandhabt wird, nur geschieht dies ohne jeglichen Apparat und auf leichte Weise mit dem flüssigen Sauerstoffluftgemenge. Lange hält aber die Sprengkräftigkeit dieser mit flüssiger Luft durchtränkten Körper nicht an; die Flüssigkeit, die ja nur unter Druck und sehr niederer Temperatur flüssig bleibt, verdunstet rasch, so dass nach 5—10 Minuten schon die durchtränkte

---

[1]) Dinglers polytech. Journal 284, S. 143. Darstellung der Nitrostärke ebendaselbst. Nitrojute ebendaselbst.

Kohle, Baumwolle etc. genau wieder das sind, was sie waren: gewöhnliche Baumwolle, Kohle etc.

Ob das Verfahren ausgedehnte praktische Verwendung finden wird, bleibt abzuwarten, eine ernstliche Konkurrenz für die Dynamite, Schiesswolle etc. wird es jedenfalls nicht, dagegen kann es neben diesen in Fällen sich einbürgern, wo eben die örtlichen Verhältnisse besonders die Verwendung solcher Körper angezeigt erscheinen lassen.

Dem Vorteil, dass man einen Sprengstoff an Ort und Stelle erst kurz vor der Verwendung herstellen kann und mit den ganzen Transport und Aufbewahrungsvorschriften nichts zu thun hat, steht als Nachteil die sehr rasche Vergänglichkeit solcher Sprengmittel gegenüber.

Nitroglycerin und Nitroglycerinpräparate (Dynamite).

Einleitung. Zu den Salpetersäureäthern gehört noch das Nitroglycerin. Dasselbe wird jedoch in der Kunstfeuerwerkerei nicht gebraucht. Ein aus Nitroglycerin und Kieselguhr (Infusorienerde) hergestellter Teig, den als Sprengstoff allgemein bekannten Dynamit hat man zwar in Luntenform auch für die Kunstfeuerwerkerei zur gleichzeitigen Entzündung mehrerer Feuerwerkssätze empfohlen; derselbe eignet sich nun zwar zu diesem Zweck, doch sind solche Lunten meines Wissens im Handel nicht zu haben. Der Feuerwerker müsste sich diese daher aus den Patronen durch Ausrollen derselben und Einhüllen in Papierhülsen, die dann noch mit gummierter Leinwand zu überziehen sind, selbst herstellen, doch kann, da ein guter Ersatz in den Schiesswollfäden vorhanden ist, auf die Benützung solcher Dynamitlunten verzichtet werden (vergl. S. 24). Da jedoch der pyrotechnische Sachverständige in die Lage kommen kann, Auskunft über Fundpatronen zu geben, eventuell auch um die Zerstörung solcher Patronen angegangen werden kann, so glaubt Verfasser mit einigen Notizen über das Nitroglycerin und die Dynamite den Rahmen des Werkchens nicht zu überschreiten.

Geschichtliches. Das Nitroglycerin wurde im Jahre 1847 von A. Sombrero im Pelouzeschen Laboratorium entdeckt. In die Sprengtechnik eingeführt wurde dasselbe erst anfangs der 60er Jahre von dem schwedischen Ingenieur Alfred Nobel (Nobels Sprengöl), der sich ferner auch um die bessere Handhabung des Nitroglycerins, das eine ölige Flüssigkeit darstellt, dadurch verdient gemacht hat, dass er dasselbe in feste Form gebracht, indem er es von festen porösen Körpern aufsaugen liess, hierfür fand er die aus fast reiner Kieselsäure bestehende Infusorienerde (Kieselguhr) sehr zweckmässig. Vor ihrer Verwendung wird dieselbe einem Reinigungsprozess unterworfen. Nobels Dynamit enthält 75—77 Teile Nitroglycerin auf 25—23 Teile Kieselguhr, doch kommen auch geringere Sorten mit anderen Materialien (Sägmehl, kohlensaurer Kalk etc.) vermengt und mit einem geringeren Nitroglyceringehalt im Handel vor.

Was nun das Nitroglycerin betrifft, so wird dasselbe durch Nitrierung von Glycerin mittels eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt unter Anwendung besonders konstruierter Apparate. Eine ganze

Reihe genommener Patente beziehen sich allein auf die Herstellung des Nitroglycerins.

Darstellung im kleinen und Fabrikation. Die Fabrikation besteht:

1. in der Erzeugung des Säuregemisches (37,5 Teile Salpetersäure von 93—95 % Monohydratgehalt und 62,6 Teile Schwefelsäure mit 96 % Monohydrat, oder 3 Teile Salpetersäure und 5 Teile Schwefelsäure);

2. in der Nitrierung;

3. in der Scheidung des öligen Nitroglycerins von der Säuremischung in besonderen Scheideapparaten;

4. im vorläufigen Auswaschen des Nitroglycerins unter späterer Zuhilfenahme von Sodalösung;

5. im endgültigen Waschen und Reinigen desselben mittels besonderer Apparate. Man sieht beim Nitroglycerin ebenso auf Säurefreiheit, wie bei der Schiessbaumwolle. Das Herstellungsverfahren ist überhaupt dem der Schiesswolle sehr ähnlich, doch sind die Manipulationen umständlicher, weil man nicht wie bei der Schiesswolle mit flüssigen (Säuregemisch und Waschwasser) und einem festen Körper (Baumwolle), sondern nur mit flüssigen Körpern arbeitet, die aber, weil Nitroglycerin in dem Säuregemisch und im Waschwasser unlöslich ist, und sie verschiedene spezifische Gewichte besitzen, sich in Schichten trennen und so geschieden werden können. Ueber den Verlauf der Fabrikation gibt die Beschreibung der Darstellung im kleinen einen für unsere Zwecke genügenden Einblick. Die Herstellung des Nitroglycerins im kleinen durch Unberufene ist sehr gefährlich. Sie erfolgt in der Weise, dass man in das, in einem in Kühlwasser mit kontinuierlichem Zu- und Abfluss eingestellten Becherglas befindliche, gut gekühlte Säuregemisch — z. B. bestehend aus einem Gewichtsteil rauchender Salpetersäure (spez. Gew. = 1,500) und zwei Gewichtsteilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,845) — reines Glycerin Tropfen für Tropfen einträgt. Hierbei rührt man mit einem Thermometer um und beobachtet die Temperatur; dieselbe darf nicht über 30 ° C. steigen und wird am besten vor Eingiessen eines weiteren Tropfen stets auf 25 ° zurückgehen gelassen. Hat man Uebung in derartigen Arbeiten, so macht dies keine Schwierigkeiten. Ist alles Glycerin in die Säure eingerührt, so lässt man die Temperatur durch weitere Kühlung auf 15 ° C. zurückgehen und füllt das aus Nitroglycerin und Säuren bestehende Gemisch in einen trockenen Scheidetrichter über. Ueber den Säuren scheidet nun bald das Nitroglycerin als eine ölige, trübe Schichte ab. Nachdem die Scheidung erfolgt ist, was man an den deutlich zu sehenden zwei Schichten erkennt, so lässt man das Säuregemisch durch den am Scheidetrichter befindlichen Hahnen ab und wäscht in dem Scheidetrichter das Nitroglycerin zuerst mit warmem Wasser (hier darf die Temperatur des Wassers 35—40 ° C. betragen), dann mit 15—20 %iger Sodalösung zweimal und dann wieder mit Wasser wiederholt aus.

Aehnlich ist der Gang der Bereitung auch im grossen. Die Darstellung im kleinen erfolgt nur zum Zwecke der Prüfung von Glycerin auf seine Brauchbarkeit [1]) zur Dynamitfabrikation und Gewinnung eines Anhaltspunktes über die Ausbeute, die man erhält und in den Vorlesungen über Chemie als Vorlesungsexperiment. Zu ersterem Zweck verwendet man 375 g Säure-

---

[1]) Lewkowitsch, Chemiker-Zeitung 1895.

gemisch und 50 g Glycerin (gutes Glycerin soll mindestens 207—220 % Nitroglycerinausbeute, theoretisch 246,7 geben), zu letzterem Zweck operiert man mit geringeren Mengen im entsprechenden Verhältnis. Wie man diese hierbei gewonnenen Nitroglycerinmengen, welche man nicht mehr benötigt, gefahrlos beseitigen kann, ist S. 196 angegeben. Bei der Bereitung des Nitroglycerins beachte man, dass während der Nitrierung das zufällige Einspritzen von Wasser in das Gemisch (Reaktionsgemengen) vermieden wird, denn es würde sich hierdurch die Temperatur derart steigern, dass es zur Explosion kommen kann. Sollte ein Einspritzen von Wasser durch irgend einen Zufall vorkommen, so kann man die Gefahr dadurch beseitigen, dass man das Becherglas durchstösst, wodurch das Gemisch in das im Ueberschuss vorhandene Kühlwasser gelangt, so dass dann die Temperaturerhöhung hintangehalten wird.

Eigenschaften des Nitroglycerins. Aus chemisch reinen Materialien hergestelltes Nitroglycerin ist eine ölige, farblose (wasserhelle), geruchlose Flüssigkeit. Das fabrikmässig bereitete Präparat dagegen ist von rein und gelber bis schmutziggelber Farbe. Sorgfältig gewaschen und dann entwässert, ist dasselbe durchsichtig und hell. Dasselbe ist giftig, sein Geschmack ist süsslich brennend. Das spezifische Gewicht ist 1,6. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol etc. ist es löslich, Wasser löst es sehr schwer. Bei — 8° gefriert das Nitroglycerin zu langen, weisslichen Krystallen, worauf es dann erst bei + 11° wieder auftaut, d. h. flüssig wird.

Bei anhaltendem Erwärmen auf 70° kann das Nitroglycerin vollständig verdampft werden (Versuche von Hess); durch brennende Körper wird dasselbe nur schwierig entzündet. Angezündet brennt es schichtenweise ab, wie die meisten brennbaren Flüssigkeiten, doch ist stets hierbei die Gefahr vorhanden, dass sich die Temperatur bis zur Explosionstemperatur erhöht, ehe das Nitroglycerin ganz abgebrannt ist, so dass schliesslich doch eine Explosion zu stande kommt. Die Stabilitätsprobe (vergl. S. 182) hält Nitroglycerin nicht aus, sondern es zeigt Zersetzungserscheinungen, die bei grösseren Mengen gefährlich werden können. Hierbei bildet sich Salpetersäure, Stickstoffoxyd, Glycerinsäure und Oxalsäure.

Explosion. Lässt man einen Tropfen Nitroglycerin durch Filtrierpapier ansaugen und schlägt es auf einem Amboss mit dem Hammer, so explodieren in der Regel nur die vom Hammer getroffenen Teile. Die Explosion eines grösseren Streifens von Flüssigkeit erfolgt aber sicher, wenn die Masse, auf welcher dieselbe aufliegt, von geringem Volumen ist, z. B. auf einer dünnen Stahlstange, oder wenn ein Streifen Zinnfolie etc. darüber gelegt wird, und zwar infolge der hierdurch ermöglichten Fortpflanzung der Explosionsschwingungen (Explosionswellen). Gefrorenes Nitroglycerin ist gegen Schlag etwas weniger empfindlich. Am sichersten explodiert das Nitroglycerin, wenn es plötzlich einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird, und beim Aufsetzen eines Knallquecksilberzündhütchens.

Bei allmählicher Erhitzung zeigen ganz geringe Mengen von Nitroglycerin nach Leygue und Champion folgendes Verhalten:

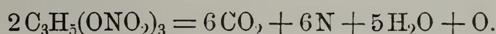
bei 185° siedet es unter Entwickelung von gelben Dämpfen,
„ 194° verflüchtet es sich langsam,
„ 200° verdampft es rasch,
„ 217° detoniert es heftig,

weitere Versuche ergaben folgendes:

bei 241° explodiert es,
„ 257° erfolgt eine heftige Explosion,
„ 267° eine weniger lebhafte Explosion,
„ 827° eine leichte Explosion,
„ Dunkelrotglut entsteht keine Explosion.

Bei grösseren Mengen erfolgt bei einer Erhitzung über 180° unbedingt eine Explosion!

Dem Nitroglycerin kommt die Formel zu $C_3H_5(ONO_2)_3$. Seine Zersetzung bei der Explosion veranschaulicht folgende, von Sarau und Vieille aufgestellte Gleichung:



$$2\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 6\,CO_2 + 6\,N + 5\,H_2O + O.$$

1 g liefert 295 ccm Kohlensäure, 147 ccm Stickstoff und 25 ccm Sauerstoff von 0° Temperatur und 760 mm Barometerstand. Theoretisch ergeben sich 467,2 ccm Gase.

Prüfung. Geprüft wird das Nitroglycerin auf Wassergehalt (Verbringen einer abgewogenen Menge unter einen Schwefelsäureexsikkator und Wägen bis zur erfolgten Gewichtskonstanz) und mit der Stabilitätsprobe und qualitativ auf Säure oder Alkali, indem man das Nitroglycerin mit Wasser behandelt und nachsieht, ob das Wasser saure, bezw. alkalische Eigenschaften angenommen hat. Die Stickstoffbestimmung, welche übrigens nur theoretisches Interesse hat, erfolgt im Nitrometer (siehe S. 208 u. f.).

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Dynamiten. Seine Verwendung in der Medizin ist von ganz untergeordneter Bedeutung. In der homöopathischen Arzneikunde begegnet man ihm ab und zu; es führt hier den Namen „Glonoïn". Amerikanische Aerzte verwenden es zur subkutanen Injektion als Gegenmittel gegen Kohlenoxydgas- (Leuchtgas- etc.) vergiftungen.

Dynamit.

Als Dynamite bezeichnet man im allgemeinen Mischungen von Nitroglycerin mit solchen Stoffen, welche dieses nicht nur vollständig aufsaugen, sondern es auch dauernd gebunden halten können (vergl. S. 194). Man verfolgt hierbei den Zweck, die Empfindlichkeit des Nitroglycerins herabzusetzen und die mit der Anwendung flüssiger Sprengstoffe verbundenen Nachteile zu vermeiden. Man verwendet als unwirksamen Saugstoff heutzutage lediglich Kieselguhr und im kleineren Umfang auch kohlensaure Magnesia. Gutes Dynamit hat etwa die Konsistenz frischer Gartenerde, es soll sich nicht fettig anfühlen. Die äussere Fläche einer Patrone muss glatt und soll nicht schmierig sein.

Im allgemeinen bezeichnet man bei uns ein Dynamit mit 70—80% Nitroglycerin als Dynamit I (in Amerika als Giant Powder 1). Um eine gleichmässige Farbe zu erzielen, setzt man dem Dynamit 0,25% gebrannten Ocker zu, so dass die Farbe gleichmässig braungelb wird.

Sogenannte Wetterdynamite, welche als Bergwerkssprengstoffe benützt werden, erhalten krystallwasserhaltige Zusätze, wie Krystallsoda, Glaubersalz, Magnesiasulfat, wobei die Idee ist, dass bei der Explosion die Explosionsgase von einem Wasserdampfmantel umgeben werden, und somit die Feuerleitung nicht auf die Wettergase und Kohlenstaubpartikelchen beim Sprengen übertragen werden kann. Durch diese Zusätze wird natürlich die Arbeitsleistung (Wirkung) herabgedrückt.

Die Zusammensetzung einiger bekannten Dynamite mit wirksamen und unwirksamen Saugstoffen ist folgende:

Unwirksame Saugstoffe:

Kieselguhrdynamit (Dynamit I):

75	Teile	Nitroglycerin
25	„	Kieselguhr
0,5	„	Soda

Dynamit von Vonges:

75	Teile	Nitroglycerin
20,8	„	verwitterter Feldspat (= Randanit)
3,8	„	Quarz von Vierson
0,4	„	kohlensaure Magnesia.

Wirksame Saugstoffe:

Karbonit:

25	Teile	Nitroglycerin
40 ½	„	Holzmehl
34	„	Natronsalpeter
½	„	kohlensaures Natron

Stonite:

68	Teile	Nitroglycerin
20	„	Kieselguhr
4	„	Holzmehl
8	„	Kalisalpeter

Vigorit:

30	Teile	Nitroglycerin
49	„	chlorsaures Kali
7	„	Kalisalpeter
9	„	Holzstoff
5	„	kohlensaure Magnesia.

Bezüglich der chemischen Untersuchung, Fabrikation der Dynamite etc. müssen Interessenten auf die einschlägigen Fachwerke und die Patentlitteratur verwiesen werden. Zu empfehlen ist das mehrfach erwähnte Guttmannsche Werk. Die Schiesswolldynamite (Sprenggelatine) haben S. 176 Erwähnung gefunden.

Eigenschaften. Die Eigenschaften der gewöhnlichen Dynamite sind ähnlich denen des Nitroglycerins, nur ist die Explosionswirkung entsprechend den Zusätzen und Saugmitteln schwächer. Das Kieselguhrdynamit ist gewöhnlich eine orangegelbe oder rotbraune, wenn mit Ocker gefärbt eine tiefrote, plastische Masse. Andere Dynamitgattungen nehmen die Farbe ihrer Saugstoffe an. Auch Dynamit friert unter — 8° C. zu einer harten Masse, er ist dann gegen Schlag und Stoss unempfindlicher, so dass er in diesem Zustande auf gewöhnliche Weise nicht zur Explosion zu bringen ist, jedoch ist beim Zerbrechen doch einige Vorsicht nötig, weil gefrorene Nitroglycerinkrystalle beim Zerbrechen empfindlicher sind.

Anweisung zur Behandlung gefundener Patronen[1]).

„Gefundene Patronen untersucht man zunächst, ob dieselben mit Zündhütchen oder Zündschnur versehen sind oder nicht. Im ersten Falle entfernt man das Zündhütchen vorsichtig, indem man dasselbe, nachdem es von etwaiger Befestigung an der Patrone befreit worden ist, vorsichtig und langsam aus der letzteren herauszieht. Ist die Zündschnur noch warm oder hegt man Verdacht, dass dieselbe vor kurzem gebrannt hat, so warte man, falls nicht zwingende Gründe ein früheres Eingreifen erforderlich machen, eine halbe Stunde, bis ein Weiterglimmen der Zündschnur vollständig ausgeschlossen erscheint. Sprenghütchen explodieren sowohl, wenn ein kleiner Funke den Knallsatz berührt, als auch bei geringem Schlag und Stoss.

[1]) 1894, amtlich genehmigte Anweisung der Sprengstofffabriken.

Die meisten Sprengstoffe brennen, wenn angezündet, ruhig ab. Die Gefahr einer Explosion ist um so geringer, je loser die Sprengstoffmasse ausgebreitet ist und jemehr die Entwickelung einer hohen Temperatur in den abbrennenden Sprengstoff verhindert wird.

Zwecks Vernichtung von Sprengstoffmasse empfiehlt es sich, immer nur kleine Mengen auf einmal, etwa bis zu 100 g zu verbrennen. Am besten häuft man Stroh, Sägespäne u. dergl. auf, und streut die Sprengstoffmasse hinein. Das Anzünden kann direkt oder mit Zündschnur geschehen. Der mit dem Abbrennen betraute Beamte muss für seine Person hinter eine Deckung sich zurückziehen.

Zündhütchen kann man als vernichtet ansehen, wenn man sie einzeln in tiefes Wasser wirft.

Abgebrannte Zündschnur erkennt man daran, dass sie morsch und bröcklich ist und bei Berührung leicht auseinander fällt.

Gefrorene Dynamitpatronen sind gegen Schlag und Stoss empfindlicher, als aufgetaute [1]) weiche Patronen, und dürfen in gefrorenem Zustande nicht verbrannt werden. Das Auftauen geschieht durch längeres Aufbewahren bei Zimmertemperatur (nicht anders!!) und sind als ganz aufgetaut zu betrachten, wenn sie durchweg weich und biegsam sind.

Gefundene Sprengstoffpatronen werden am besten für den Transport von der Fundstelle bis an den Ort, wo sie behördlich untersucht werden sollen, in reichlich bemessene Papierumschläge gewickelt. An der Untersuchungsstelle öffnet man die Klappen an beiden Seiten der Patronen, wickelt den Sprengstoff vorsichtig, ohne das Papier zu zerreissen, aus seiner Papierumhüllung heraus. Wenn sich an dem Papier Sprengstoffreste oder Nitroglycerin befindet, so muss dies eben so vorsichtig, wie der Sprengstoff selbst behandelt werden. Man vergewissere sich sodann, ob die Originalumhüllung aus der Hergestellungsstätte noch vorhanden ist, indem man die Durchlochung (die eine Chiffrierung bedeutet) sucht."

Mit Hilfe eines Nummernchiffreschemas, das in den Händen der Polizei- oder Amtsstelle ist, lässt sich die Jahreszahl der Herstellung und die Adresse der Fabrik (bei uns in Deutschland) feststellen. Mit Hilfe des nach § 24 der Polizeiverordnung, betr. den Verkehr mit Sprengstoffen und gemäss § 2 Abs. 2 des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1894 geführten Registers ist es dann ein leichtes, zu ermitteln, durch welche Hände das Dynamit gegangen und wo es hätte verbraucht werden sollen.

Vernichtung der Dynamitpatronen.

Was nun die Vernichtung von Dynamitpatronen betrifft, so hat Verfasser nach vorstehendem Verfahren die Vernichtung solcher schon vorgenommen, doch hat er bei mehreren anderen Gelegenheiten die Vernichtung der Patronen nach der von C. Häussermann mündlich ihm mitgeteilten Methode einfacher und praktischer gefunden. Die Methode ist folgende:

---

[1]) Hier ist in der „Anleitung" ein gewisser Widerspruch mit anderen Angaben der Praxis. Gefrorene Patronen sind unempfindlicher gegen Stoss und Schlag; es kann sich die Angabe daher nur auf das Zerbrechen derselben beziehen. Vorgekommene Explosionen suchte man in einigen Fällen auf das Zerbrechen der gefrorenen Nitroglycerinkrystalle zurückzuführen, vergl. S. 194.

Auf freiem geeignetem Platz macht man ein kräftiges Holzfeuer an, wickelt in gehöriger Entfernung vom Feuer jede einzelne Patrone oder auch den von der Umhüllung befreiten Sprengstoff in reichliche Mengen Zeitungspapier, nimmt eine solche eingewickelte Patrone, geht ans Feuer heran und legt das die Patrone oder den entblössten Sprengstoff enthaltende Paket ruhig langsam mitten in das lebhaft brennende Feuer. Alsdann entfernt man sich rasch auf 30—40 m, was die reichliche Papierumhüllung gut ermöglicht, und sieht, wenn nötig, mit bewaffnetem Auge nach der Feuerstelle. Ein leichtes Aufpusten oder eine deutlich sichtbare plötzliche Verstärkung der Feuers zeigt an, dass der Sprengstoff verbrannt ist. In gleicher Weise fährt man fort, bis sämtliche Patronen verbrannt sind. Man wickle aber nie mehr als eine Patrone in das Papier ein. Das Verfahren ist ganz gefahrlos, wenn man mit der nötigen Umsicht dabei verfährt. Ebenso verfährt man mit den leeren Patronenhülsen, wenn es erforderlich gewesen war, behufs Feststellung der Herkunft der Patrone, welche, wie oben angedeutet worden ist, erfolgt, den Sprengstoff aus der Hülse auszuwickeln. (Nach Dupré können Dynamit und andere Explosivstoffe in grösseren Mengen auch dadurch zerstört werden, dass man sie in kleinen Partien in Form einer Wurst [z. B. die enthülsten Patronen] mit Petroleum übergiesst und dieses anzündet. Die Verbrennung erfolgt hierbei harmlos.)

Ist eine Patrone mit einem Zündhütchen versehen und kann man dasselbe nicht ganz leicht herausziehen, oder ist auch noch ein Zündschnurrest daran, was schliesslich nur bei einzelnen Fundpatronen vorkommt, so wickelt man Patrone samt Zündhütchen und der Zündschnur ebenfalls reichlich in Zeitungspapier ein, legt sie ruhig ins Feuer, welches man in der Nähe einer Deckung angelegt hat. Alsdann sucht man Schutz hinter der Deckung, denn eine solche Patrone explodiert. Hierbei wird das Feuer und das Holz dermassen auseinander geworfen, dass am Platz selbst ausser den Aschenteilchen nichts mehr davon zu sehen ist.

Flüssiges Nitroglycerin wird zerstört, indem man es auf eine ausgebreitete Lage Sägemehl so ausbreitet, dass sich keine Lachen bilden und es anzündet. Letztere Zerstörung wird ausser in den Fabriken nur von Chemikern vorgenommen, da man flüssiges Nitroglycerin, wie S. 191 angegeben, sonst nur bei der Prüfung des Glycerins und bei Vorlesungsversuchen darstellt.

Für die Kunstfeuerwerkerei von Interesse und neuerdings häufiger angewandt ist die eine wahre Nitroverbindung (vergl. S. 198 Abs. 2) darstellende

Pikrinsäure.

Gewöhnliches Trinitrophenol. Chrysolepinsäure.
Formel = $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Molekulargewicht = 229.

Geschichtliches und Bildung derselben. Die Pikrinsäure ist der älteste künstliche organische Farbstoff. Schon im Jahr 1771 beobachtete Woulfe, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo ein Körper entsteht, welcher Seide gelb färbt. ca. 17 Jahre später erhielt Haussmann denselben Körper auf gleiche Weise und erkannte den bitteren Geschmack und die sauren Eigenschaften dieses Körpers. Früher bezeichnete

man die Pikrinsäure auch jaune amer = Bittergelb, ein Name, der sich lange Zeit erhielt und den ihr Welter gegeben hat, der sie durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Seide in krystallisiertem Zustande erhalten hat. Dumas gab ihr den Namen acide picrique (= Pikrinsäure), Schunck nannte sie Chrysolepinsäure. Im Jahr 1841 stellte sie Lament durch Nitrieren von Phenol (= Karbolsäure) dar und erkannte ihre chemische Konstitution (= Trinitrophenol). Die Pikrinsäure entsteht noch durch Nitrieren einer ganzen Anzahl anderer organisch chemischer Präparate.

Darstellung. Die Herstellung der Pikrinsäure geschieht ausschliesslich durch Nitrieren von Phenol.

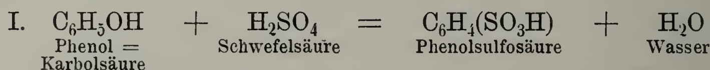
In einen auf einer weichen Unterlage (z. B. Sägespänen) stehenden, mit einem dreifach durchbohrten Kork versehenen Glaskolben bringt man etwa 400 Teile chlorfreie Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,29 oder 1,30 und lässt allmählich 100 Teile mit etwas Wasser verflüssigte Karbolsäure zufliessen. Die Ausbeute beträgt 90—110 % der angewandten Karbolsäure (= Phenol). Da aber auf diese Weise die Reaktion zu heftig vor sich geht, zieht man einen Umweg vor. Man stellt nämlich zuerst mittels Schwefelsäure aus der Karbolsäure die Phenolsulfosäure (= $C_6H_4SO_3H$) dar und nitriert diese.

Früher brachte man die Phenolsulfosäure behufs der Nitrierung mit Natronsalpeter zusammen, wobei die Salpetersäure im Moment ihrer Abspaltung aus dem Natronsalpeter, also im sogenannten „status nascens" zur Einwirkung gelangt; vergl. die Darstellung von Schiessbaumwolle mit Hilfe von Kalisalpeter, S. 184.

Die Darstellung im grossen erfolgt in der Weise, dass man gleiche Gewichtsmengen krystallisierter Karbolsäure und konzentrierter Schwefelsäure in grossen eisernen, mit Rührwerken versehenen Gefässen, durch Dampf auf 100—120° erhitzt. Von Zeit zu Zeit probiert man, ob ein Tropfen des herausgenommenen Reaktionsgemenges in kaltem Wasser vollkommen klar löslich ist. Ist dies der Fall und scheidet sich also beim Zugeben des Wassers kein Phenol mehr ab, was aus der weisslichen Trübung erkannt wird, so ist die Phenolsulfosäure fertig. Man lässt sie nun abkühlen und verdünnt sie hernach mit zwei Teilen Wasser. Nitriert wird nun in den im Kapitel „Salpetersäure" schon erwähnten Tourilles aus Steinzeug, die in einem Wasserbade stehen und mittels Dampfes erwärmt werden können. Zu drei Teilen der in diesen Tourilles eingefüllten Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1,400) lässt man einen Teil der Phenolsulfosäure langsam zufliessen. Die Einwirkung ist anfangs sehr lebhaft und es entwickeln sich reichliche Mengen von Untersalpetersäuredämpfen. Allmählich lässt aber die Reaktion nach und dies ist der Zeitpunkt, bei welchem man die Reaktion mittels Dampfes durch Erwärmen unterstützt, um die gebildete Untersalpetersäure vollkommen zu vertreiben. Nach dem Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure in grossen Krystallen und in Kuchenform ab. Die Kuchen werden nun in einer Centrifuge von der Mutterlauge getrennt, in der Centrifuge mit warmem Wasser ausgewaschen und schliesslich die Pikrinsäure aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle werden bei einer Temperatur von etwa 35° getrocknet. Ihre vollkommene Reinigung wird erzielt, indem man sie in ihr Kalium- oder Natriumsalz (= Kaliumpikrat, bezw. Natriumpikrat), gewöhnlich aber in letzteres durch Vermischung der gelösten Pikrinsäure mit Sodalösung (Natriumkarbonat) verwandelt, das niedergeschlagene Natriumpikrat ausschleudert,

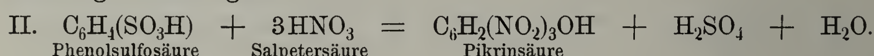
mit kaltem Wasser auswäscht, es in kochendem Wasser wieder löst, und durch Zugeben von Schwefelsäure die Pikrinsäure als solche wieder abscheidet, wobei sich saures, schwefelsaures Natrium nebenher bildet. Die bei der Fabrikation sich bildende Untersalpetersäure wird im Grossbetrieb durch Regenerieren in Guttmannschen Batterien mit Lungeschen Türmen zur Salpetersäure wieder verwertet.

Wie schon erwähnt, verläuft die Pikrinsäurefabrikation kurz zusammengefasst in zwei Prozessen, und zwar wird erstens Phenolsulfosäure dargestellt:



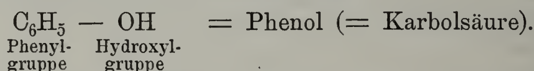
$$\text{I.}\quad \underset{\text{Phenol = Karbolsäure}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Phenolsulfosäure}}{C_6H_4(SO_3H)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

während zweitens die Nitrierung dieser mittels Salpetersäure nach folgender Gleichung vor sich geht:



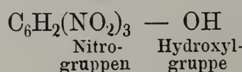
$$\text{II.}\quad \underset{\text{Phenolsulfosäure}}{C_6H_4(SO_3H)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} = \underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + H_2SO_4 + H_2O.$$

Wie man sieht, wird beim Nitrieren der Phenolsulfosäure wieder Schwefelsäure abgespalten, während an die Stelle von drei Atomen Wasserstoff des Phenols drei Nitrogruppen (= NO_2-Gruppen) getreten sind und zwar haben diese Nitrogruppen den Wasserstoff = H in dem Radikal der Karbolsäure (= Phenylgruppe C_6H_5), also in C_6H_5 ersetzt, wodurch die Pikrinsäure sich als wahre Nitroverbindung charakterisiert im Gegensatz zu den Salpetersäureäthern, Schiessbaumwolle und Nitroglycerin, wo die Nitrogruppen den Wasserstoff in der sogenannten Hydroxylgruppe ersetzt haben, was an der Hand einiger Beispiele erläutert werden mag:



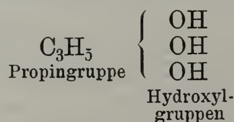
$$\underset{\text{Phenylgruppe}}{C_6H_5} - \underset{\text{Hydroxylgruppe}}{OH} = \text{Phenol (= Karbolsäure).}$$

Hieraus entsteht über den Umweg der Phenolschwefelsäure die Pikrinsäure:



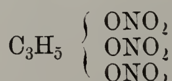
$$\underset{\text{Nitrogruppen}}{C_6H_2(NO_2)_3} - \underset{\text{Hydroxylgruppe}}{OH}$$

Glycerin hat die zusammengezogene Formel (= empirische Formel) = $C_3H_8O_3$, die Strukturformel ist aber folgende:



$$\underset{\text{Propingruppe}}{C_3H_5} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right. \ \text{Hydroxylgruppen}$$

Hiernach besteht das Glycerin aus dem Radikal C_3H_5 (= Propin) und drei Hydroxylgruppen, die Strukturformel des Nitroglycerins ist nun hiernach:



$$C_3H_5 \left\{ \begin{array}{l} ONO_2 \\ ONO_2 \\ ONO_2 \end{array} \right.$$

In diesen Beispielen ist es in die Augen fallend, dass in der Pikrinsäure, die der Phenylgruppe zugehörigen drei Wasserstoffatome H durch die NO_2-Gruppen (= Nitrogruppen) ersetzt sind, während beim Nitroglycerin die

Propingruppe erhalten ist und die NO_2-Gruppen an Stelle des Wasserstoffs der OH-Gruppen (= Hydroxylgruppen) getreten sind. Also ersteres sind wahre Nitroverbindungen, letzteres sind die fälschlicherweise auch Nitroverbindungen genannten Salpetersäureäther. (Schiessbaumwolle wird also richtiger Cellulosenitrat anstatt Nitrocellulose geheissen, vergl. S. 177.)

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in blassgelben Blättchen oder Prismen, aus Aether in rhombischen Säulen. Sie schmilzt bei 122,5° C., sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und explodiert aber bei raschem Erhitzen auf 300°. Das spezifische Gewicht der Krystalle ist 1,7. Löslichkeit in Wasser:

1 Teil der Säure erfordert zur Lösung an Wasser:

bei 5°	— 160 Teile	bei 22°	— 77 Teile
„ 15°	— 86 „	„ 26°	— 73 „
„ 20°	— 81 „	„ 79°	— 26 „
		„ 100°	— 20 „

Die Lösung ist viel tiefergelb gefärbt, als die Säure selbst und färbt die Haut und tierische Gewebe intensiv gelb. Die wässerige Lösung schmeckt bitter. Leicht löslich ist die Pikrinsäure in Alkohol, Aether und Benzol. Ausserdem ist sie löslich in konzentrierter Salpetersäure und in konzentrierter Schwefelsäure, in letzterer farblos, und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Durch Reduktionsmittel wird sie nicht zu Karbolsäure reduziert, sondern es entstehen je nach Stärke der angewandten Reduktionsmittel Pikraminsäure (Dinitroamidophenol), Diamidonitrophenol, und Triamidophenol (Unterschied von den Salpetersäureäthern).

Die Pikrinsäure ist eine starke Säure, die wohl charakterisierte Salze bildet. Der grösste Teil derselben, auch die mit Metalloxyden gebildeten, sind explosiver Natur. Die Pikrinsäure ist ein schwaches Gift.

Explosion. Die Pikrinsäure ist einer der kräftigsten Explosivstoffe, obwohl sie nicht genügend Sauerstoff enthält, um eine vollständige Verbrennung herbeizuführen. Zündet man sie für sich an, so brennt sie unter starker Russbildung ab, ohne zu explodieren. Entzündet man sie in feinen Krystallen in einem geschlossenen Gefäss (z. B. in einer kalorimetrischen Bombe), so ist ihre Wirkung nicht stärker als die des Schiesspulvers. Ihre Wirkung ist jedoch der des stärksten Dynamites und der Schiesswolle weit überlegen, wenn man durch kräftige Zündhütchen oder durch Auflegung einer Schiesswollladung die stark gepresste, oder geschmolzene Pikrinsäure zur Detonation bringt. Durch den elektrischen Funken wird sie im Gegensatz zu Schiessbaumwolle und Nitroglycerin nur schwierig entflammt, wobei sie aber nicht explodiert.

Die Explosionsfähigkeit der Pikrinsäure erkannte zuerst Turpine (im Jahr 1886). Man glaubte früher, dass man wegen Mangel an Sauerstoff der Pikrinsäure einen Sauerstoffträger hinzufügen müsse, um sie als Sprengstoff verwenden zu können. Diese Ansicht führte zur Herstellung sogenannter Pikratpulver (z. B. nach Borlinetto mischt man 10 Teile Natronsalpeter, 10 Teile Pikrinsäure mit 8½ Teilen chromsaurem Kali zu einem Sprengpulver). Auch Mischungen von Pikrinsäure mit Metalloxyden sind empfohlen worden. Der bekannte, nicht sehr stabile französische Sprengstoff Melinit (1886) ist eine in Patronenform gebrachte Mischung von Pikrinsäure in mit Aether gelöster Kollodiumwolle (siehe S. 185). Erst die Beobachtung Tur-

pines führte dazu, die Pikrinsäure für sich zu verwenden, und zwar dient sie vorzugsweise zum Füllen von Granaten. Man schmilzt zu diesem Zweck die Pikrinsäure vorsichtig unter sorgfältiger Beobachtung der Temperatur in einem Oelbad in eisernen oder thönernen Gefässen, giesst sie direkt aus diesen Gefässen in die Geschosse ein und setzt nach dem Abkühlen die Schiesswollzünder ein. In Frankreich heisst man jetzt die geschmolzene Pikrinsäure Melinit, in England wird sie nach dem Orte Lydd Lyddit geheissen. Die Verwendung von beständigen (stabilen) Salzen der Pikrinsäure zur Geschossfüllung wird aber jetzt vorgezogen, weil man gefunden hat, dass die Säure mit den metallenen Wänden der Geschosse pikrinsaure Metallsalze von nicht genügender Stabilität (Beständigkeit) bilde. Bei der Explosion der Pikrinsäure entstehen nach Sarrau und Vieille[1]) Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf und Methan, wobei das Mengenverhältnis der einzelnen Produkte wesentlich von der Dichte der Ladung abhängt.

Prüfung. Die Pikrinsäure enthält häufig von der Darstellung herrührende Beimengungen, oder es können auch absichtliche, behufs Fälschung gemachte Zusätze vorkommen.

Man prüft nach Schultz[2]) wie folgt:

1. Harzartige Körper. 1 Teil Pikrinsäure wird in 60 Teilen kochenden Wassers gelöst, dann gibt man einige Tropfen Schwefelsäure zu und filtriert. Harzige Substanzen bleiben auf dem Filter zurück.

2. Oxalsäure (zumeist von der Fabrikation herrührend). Die farblosen Prismen der Oxalsäure lassen sich mit Hilfe des Mikroskopes leicht von den gelben, rhombischen Blättchen der Pikrinsäure unterscheiden.

3. Salpeter und Glaubersalz, Kochsalz. Diese bleiben beim Auskochen der Pikrinsäure mit absolutem Alkohol als farblose Salze ungelöst zurück und werden nach den Methoden der qualitativen Analyse im besonderen identifiziert.

4. Zucker. Man neutralisiert eine wässerige Pikrinsäurelösung mit kohlensaurem Kali, filtriert von dem ausgeschiedenen pikrinsauren Kalium ab, verdampft das Filtrat im Wasserbad zur Trockene und zieht den Rückstand wiederholt mit starkem Alkohol aus. Man dampft dann das alkoholische Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft auf Zucker mittels der Frommerschen, Fehlingschen oder einer anderen Methode.

5. Auf schwächere Nitrierungsstufen (auf Mono- und Dinitrophenol) prüft man nach Allen[3]), indem man in zwei Stöpselgläser je ein gleiches Volumen etwa 1%iges Bromwasser abmisst und zu dem Inhalt der einen Flasche eine 1%ige Lösung der Pikrinsäure fügt, in beide Gläser aber Jodkalium im Ueberschuss gibt und nun die Menge des abgeschiedenen Jods, welches ohne Einwirkung auf Mono- und Dinitrophenol ist, mit 1/10 Normalthiosulfat titriert. Die Menge des substituierten Broms entspricht dem Gehalt an diesen Verunreinigungen. Die Reinheit der Säure wird auch durch die Schmelzpunktsbestimmung erkannt: Man erhitzt eine kleine Menge der Probe auf Quecksilber in einer Schale, welche mit einem Trichter bedeckt

---

1) Memorial des Poudres et Salpêtres T. II. p. 459. C. Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren 1894.

2) Chemie des Steinkohlenteers S. 454.

3) Zeitschrift für analytische Chemie 1891, S. 645.

ist, durch dessen Röhre man ein bis ins Quecksilber reichendes Thermometer gesteckt hat, bis die Krystalle eben geschmolzen sind, was man durch den Glastrichter beobachten kann und liest die Temperatur ab.

Identitätsprüfung. Pikrinsäurelösung färbt sich auf Zusatz von Cyankaliumlösung infolge Bildung von Isopurpursäure beim Erwärmen rot.

Anwendung. In der Färberei entweder direkt oder in Gemeinschaft mit anderen Farbstoffen zur Darstellung von Isopurpursäure (grénat soluble, Granatbraun) als Ersatzmittel des Orseillefarbstoffes.

In der Feuerwerkerei zu Schiess- und Sprengzwecken und zu bengalischen Feuern in Form von Salzen (siehe S. 203), zur Füllung von Granaten und anderen Hohlgeschossen.

Pikrinsaure Salze oder Pikrate.

In der Kunst- bezw. Lustfeuerwerkerei wird die Pikrinsäure nur in Form einiger ihrer Salze verwendet und zwar als Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz.

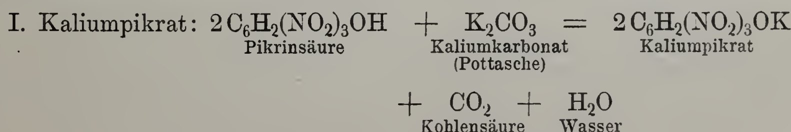
Das Kaliumsalz = pikrinsaures Kali, Kaliumpikrat ($C_6H_2(NO_2)_3OK$) bildet gelbe, glänzende Nadeln oder Prismen, es ist in kaltem Wasser schwer löslich: 1 Teil in 228 Teilen Wasser von 15 ° C. und 1 Teil in 14 Teilen heissen Wassers; schwieriger löslich ist es in Alkohol.

Das Natriumsalz = pikrinsaures Natrium, Natriumpikrat = $C_6H_2(NO_2)_3ONa$ bildet feine gelbe Nadeln, die in 10—14 Teilen Wassers von 15 ° C. löslich sind.

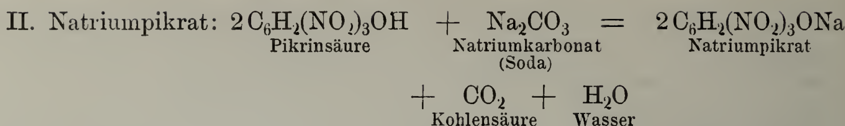
Das Ammoniumsalz = pikrinsaures Ammonium, Ammoniumpikrat = $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ bildet hellgelbe Blättchen, oder sechsseitige Säulen des rhombischen Systems, die in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich sind.

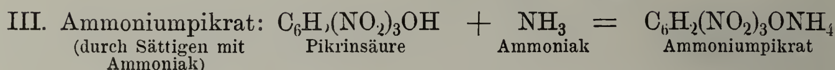
Die pikrinsauren Salze stellt sich der Feuerwerker am besten selbst aus der Pikrinsäure her, die leichter zu bekommen ist, als ihre Salze wegen der Transportvorschriften.

Das Kaliumpikrat wird hergestellt, indem man Pikrinsäure in kochendem Wasser löst und zu derselben eine heisse Lösung von Kaliumkarbonat bis zur erfolgten Neutralisierung fügt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Kaliumpikrat in Form von goldgelben Krystallen ab, welche von der Mutterlauge getrennt, ausgewaschen und bei einer 30 ° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. In ähnlicher Weise verfährt man zur Darstellung des Natriumpikrats und des Ammoniumpikrats, nur verwendet man anstatt des Kaliumkarbonats Natriumkarbonat bezw. Ammoniumkarbonat. Das Ammoniumpikrat stellt man vorteilhafter und einfacher dar, indem man die heisse Pikrinsäurelösung mit Ammoniak sättigt oder Ammoniakgas in die heisse Lösung bis zur Sättigung einleitet. Beim Erkalten der Lösungen scheiden sich die entsprechenden Salze ab. Den chemischen Vorgang bei der Darstellung vorstehender Pikrate veranschaulichen folgende Gleichungen:



I. Kaliumpikrat: $$\underset{\text{Pikrinsäure}}{2\,C_6H_2(NO_2)_3OH} + \underset{\substack{\text{Kaliumkarbonat}\\\text{(Pottasche)}}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Kaliumpikrat}}{2\,C_6H_2(NO_2)_3OK} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

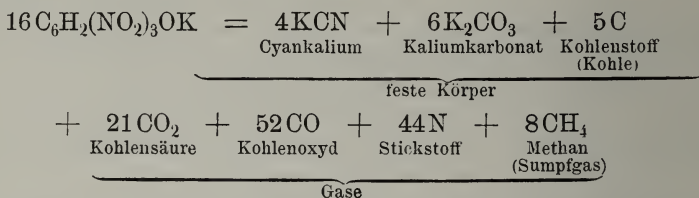




Von untergeordneter Bedeutung ist noch das ziemlich in Wasser lösliche Bleipikrat (pikrinsaures Blei) $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + H_2O$, das in braunen Nadeln krystallisiert, sowie das pikrinsaure Eisenoxydul, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2Fe + 5\,H_2O$, welches grüngelbe, dicke Prismen darstellt. Von den Strontium- und Barytpikraten ist weiter unten die Rede.

Im Gegensatz zu der hierbei unempfindlichen Pikrinsäure explodieren die Pikrate bei der Einwirkung von Stoss und Schlag aufs heftigste, sie sind also beim Hantieren und Arbeiten viel vorsichtiger zu handhaben als die Pikrinsäure.

Das zumeist benützte Kaliumpikrat zerfällt bei der Explosion nach der Gleichung:



Der Effekt ist stark, aber im Vergleich zur Explosion der Pikrinsäure als solcher gering.

Anwendung. Zur Herstellung von Pikratpulvern und bengalischen Flammen und zu den sogenannten „pfeifenden Schwärmern". Dieser letztere Satz, vom Erfinder Pfeifsand genannt, wird hergestellt indem man 200 g Pikrinsäure, 800 g Salpeter in heissem Wasser löst und in die Lösung 30 g kohlensaure Magnesia einträgt. Nach erfolgtem Aufschäumen (Kohlensäure entweicht) dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene ein (vergl. S. 21 Nr. 15). Auch fand man, dass das Ammoniumpikrat zum Füllen von Granaten ebenso tauglich ist als die Pikrinsäure, dass es ferner stabiler als letztere ist, indem es nicht zur Bildung gefährlicher Pikrate Anlass gibt.

Beispiele:

Pikratpulver von Brugère:

pikrinsaures Ammoniak . .	54 Teile
Kalisalpeter	46 „

1 kg desselben liefert 480 l Gase, 2,6 g desselben leisteten in einem Chassepotgewehr soviel als die vorgeschriebenen 5,5 g Schiesspulver.

Nobels Schiesspulver:

weniger brisant [1])		brisanter	
Kaliumpikrat . .	80 Teile	Ammoniumpikrat	gleiche Teile
Schwefel bis zu .	6 „	Kaliumnitrat	
Holzkohle . . .	14 „	und 1/10 % Gummi	

Der Gummizusatz geschieht zur Erleichterung des Körnens.

1) Brisant = explosionsheftig.

Als Beispiel der Verwendung eines pikrinsauren Metalles sei ein anderes Nobelsches brisantes Sprengpulver noch erwähnt:

pikrinsaures Blei (Bleipikrat) } gleiche Teile
Kalinitrat (Kalisalpeter) }
und $1/10\,\%$ Gummi

Farbige Flammen von Dessignolle und Casthelaz[1]:

50 Teile Ammoniumpikrat	und	50 Teile	Eisenpikrat, pikrinsaures Eisenoxydul gibt eine gelbe Flamme.
48 „ „	„	52 „	Barytsalpeter gibt eine grüne Flamme.
54 „ „	„	46 „	Strontiansalpeter gibt eine rote Flamme.

Grünes bengalisches Feuer nach Brugère[2]:

Ammoniumpikrat . .	25 Teile
Barytsalpeter . . .	67 „
Schwefel	8 „

Farbige, mit heftiger Detonation abbrennende Signallichter empfiehlt E. Jacobsen zu militärischen und Lustfeuerwerkszwecken, indem er annimmt, dass es erwünscht sein könne, zum Unterschied von gewöhnlichen farbigen Signallichtern oder Leuchtkugeln auch solche zu besitzen, die sich nicht nur dem Auge, sondern auch dem Gehör bemerkbar machen. Man benützt lediglich die reinen Pikrate ohne Zusätze, also das in triklinen Krystallen krystallisierende, in Wasser ziemlich lösliche, pikrinsaure Strontium (Strontiumpikrat) $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2S_2 + 5\,H_2O$ für rotes Licht, dargestellt durch Sättigen einer heissen Pikrinsäurelösung mit Strontiumkarbonat, und das in Wasser lösliche, in tiefgelben schiefen Prismen krystallisierende, pikrinsaure Baryum (Baryumpikrat) $= (C_6H_2(NO_2)_3O)_2Ba + 5\,H_2O$ für grünes Licht, dargestellt durch Sättigen der heissen Pikrinsäurelösung mit Baryumkarbonat.

Diese Sorte von Pikraten ist vermittelst Zündern zur Explosion zu bringen. Jacobsen empfiehlt den Bickfordschen Zünder[3]. Die Detonation ist so gewaltig und das Licht so intensiv, dass verhältnismässig geringe Mengen genügen, um sie auf grössere Entfernungen zu hören und zu sehen. Das Aufleuchten ist natürlich momentan, weshalb sich z. B. auch diese Präparate bei Nacht durch Beobachtung der Zeit, welche zwischen dem Sehen des Signallichtes bis zum Hören des Knalles verstreicht zum Messen von grossen Distanzen eignen.

Verbindungen der Knallsäure.

Mononitromethylcyanür, Nitroacetonitril $= CH_2(NO_2)CN$.

Von diesen Verbindungen kommen einige als Fulminate bezeichnete Salze derselben hier in Betracht. Während man in den Werken über Sprengstoffe dem knallsauren Quecksilber (Knallquecksilber) wegen seiner Bedeutung als Füllmaterial von Zündhütchen den grösseren Raum widmen muss, haben wir das in der Kunstfeuerwerkerei zur Herstellung von Knallerbsen und anderen Spielereien dienende Knallsilber etwas ausführlicher zu behandeln.

---

[1]) Schultz, Steinkohlenteer S. 456.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 667.
[3]) Die Bickfordsche Zündschnur ist ein detonierender Momentzünder, dessen Pulverseele ersetzt ist durch einen durch Mehlpulverbrei gezogenen und mit einer losen Umspinnung umhüllten Draht. Diese Zündschnur brennt mit einer Schnelligkeit von 150 m pro Sekunde (vergl. S. 28).

Während einige Sätze der Knallsäure, insbesondere das Knallquecksilber und das Knallsilber, schon lange bekannt waren, wurde erst viel später von Steiner die Knallsäure in freiem Zustande durch Erhitzen des knallsauren Ammoniums mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie bildet farblose, leicht flüchtige, bei etwas über 40° C. schmelzende Krystalle, welche in Aether und Alkohol leicht löslich sind, mit Wasser aber ölige, darin untersinkende Tropfen bilden. Sie entzündet sich leicht und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. Ihre Salze dagegen, die sogenannten Fulminate, zersetzen sich sämtlich unter heftiger Explosion beim Erhitzen, durch den elektrischen Funken, durch Reibung oder Stoss im wesentlichen zu Kohlenoxyd, Stickstoff und dem entsprechenden Metall. Sie sind daher sehr vorsichtig zu handhaben!

Knallquecksilber.

Knallsaures Quecksilber. Quecksilberfulminat. Howards Knallquecksilber.
$CHg(NO_2)CN$.

Geschichtliches. Das Knallquecksilber und das Knallsilber wurden im Jahre 1800 von Howard entdeckt, welcher fand, dass beim Auflösen von Quecksilber oder Silber in überschüssiger Salpetersäure und Zusatz von Alkohol (Weingeist) sich krystallinische Verbindungen abscheiden, welchen in hohem Grade explosive Eigenschaften zukommen. Von Liebig, Gay Lussac, Kekulé und anderen wurden diese Verbindungen eingehender studiert und ihre Zusammensetzung aufgedeckt. Von ersteren stammt eine besondere Vorschrift zur Darstellung des Knallquecksilbers, doch arbeitet man gegenwärtig nach einem von Chandelon [1]) angegebenen Verfahren.

Darstellung. Das Liebigsche Verfahren besteht darin, dass man in einem geräumigen Glaskolben 3 Teile Quecksilber in 36 Teilen kalter Salpetersäure von 1,34 spezifischen Gewichtes löst und diese Lösung in 17 Teile 90%igen Weingeistes, die sich in einem anderen Gefäss befinden, eingiesst. Alsdann mischt man gut, giesst die Mischung in den ersten Kolben zurück, schwenkt dann mehrmals um, worauf unter Abscheidung von Quecksilber eine stürmische Reaktion eintritt, welche man durch Zugaben von weiteren 17 Teilen 90%igen Weingeistes mässigt, nach einiger Zeit beginnt dann die Ausscheidung des Knallquecksilbers als Krystallniederschlag. Nach dem Erkalten wird von den Krystallen abfiltriert, worauf dieselben mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen werden. Die Trocknung erfolgt entweder auf dem Filter selbst oder durch Ausbreiten der Krystalle auf porösen Thonplatten bei gelinder Wärme.

Das Verfahren von Chandelon unterscheidet sich vom Liebigschen hauptsächlich dadurch, dass der in der Wärme bereiteten und noch 55° warmen Lösung von 1 Teil Quecksilber in 10 Teilen Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1,4) 8,3 Teile Weingeist von 0,83 spezifischen Gewichtes auf einmal beigemischt werden. Anfangs macht sich nur eine schwache Gasentwickelung bemerkbar, bald aber gerät die Flüssigkeit ins Sieden, wobei unter starkem Schäumen sich farblose Dämpfe von Salpeteräther, Essigäther etc., Kohlensäuregas und schliesslich die roten Dämpfe der Untersalpetersäure entwickeln. Für den Grossbetrieb existieren strenge, zum Teil polizeiliche Vorschriften betreffend der Vorsichtsmassregeln. Man benützt für die Reaction selbst

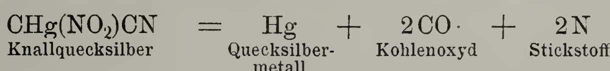
[1]) Dinglers polytech. Journal 108, S. 21.

grosse Glasballons, verbindet diese mit einer Reihe von Tourilles, welche gekühlt werden können (vergl. S. 142 und 143) und leitet die Dämpfe in den Schornstein oder besser in einen Kondensationsturm.

Eigenschaften. Das Knallquecksilber bildet weisse, seideglänzende Nadeln, die wasserfrei, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, mit einem halben Molekül Krystallwasser krystallisieren. Im kalten Wasser ist es nahezu unlöslich, an heissem Wasser sind zur Lösung 130 Teile seines Gewichtes erforderlich. Es hat einen süsslichen Metallgeschmack und ist höchst giftig. Durch Stoss oder Schlag, sogar schon durch mässiges Reiben mit harten Körpern explodiert es in trockenem Zustande heftig; vorsichtig erwärmt, kann es bis zu 180° erhitzt werden, ohne dass es explodiert.

Die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers sind von Berthelot und Vieille näher studiert worden.

Nach diesen Forschern erfolgt der Zerfall nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Knallquecksilber}}{CHg(NO_2)CN} = \underset{\text{Quecksilbermetall}}{Hg} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2\,CO} + \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N}$$

Das Knallquecksilber detoniert bei 187°. 1 g liefert (in einer Stickstoffatmosphäre) 234,2 ccm Gase von 0° und 760 mm Barometerstand. Die Theorie verlangt 235,8 ccm Gase. Trotzdem das Knallquecksilber, was die gelieferte Gas- und Wärmemenge betrifft, weit hinter dem Nitroglycerin und der Schiesswolle zurücksteht, wirkt es doch sehr viel kräftiger (brisanter), was sich dadurch erklärt, dass der Zerfall in einer verschwindend kurzen Zeit vor sich geht, das Kohlenoxyd deshalb sich nicht weiter zersetzt und dass das spezifische Gewicht (= 4,42) sehr hoch ist. Mit 30 % Wasser gemischt, lässt es sich auf einer Marmortafel mit einem hölzernen Reiber oder einem zarten, sandfreien Kork ohne Gefahr zerreiben.

Anwendung. Das Knallquecksilber dient entweder für sich oder gemischt mit anderen brennbaren Körpern oder mit Schiesspulver, Kaliumchlorat, Salpeter mit Schwefel etc., zur Fabrikation von Zündhütchen. Die Zusätze sollen den Zersetzungsprozess verlangsamen und das Volumen der Verbrennungsgase vermehren, um die Wirkung nachhaltiger zu machen. Die Zündhütchen sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt. Eine Vorschrift für Zündmasse ist z. B. folgende: Man reibt 100 Teile Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern aus Buchsbaumholz mit 30 Teilen Wasser fein und setzt dem Brei 50 Teile Salpeter oder 62,5 Teile Salpeter und 29 Teile Schwefel zu. Den nassen Brei trocknet man auf Papierunterlagen und körnt ihn vermittelst Haarsieben. Auf das in das Zündhütchen gelegte Korn der Zündmischung wird in manchen Fabriken ein kleines Kupferplättchen gepresst, in anderen Fabriken überkleidet man das Korn mit einer Mastixharzlösung. 1 kg Quecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, reicht zur Füllung von 40000 Zündhütchen aus.

Als Geschosstreibmittel ist das Knallquecksilber nicht anwendbar, es würde jede Schiesswaffe zertrümmern; nur in kleinsten Ladungen, welche im Zündhütchen mit der Kugel angebracht sind, ist seine Verwendung bei den Zimmerpistolen und -Gewehrchen möglich.

Analyse der Knallquecksilberzündmischungen: F. W. Jones und Wilcox[1]) empfehlen zur Analyse der aus Kaliumchlorat, Knallquecksilber

---

[1]) Chem. News 74, 283, durch Jahrb. der Chemie 1897, S. 311.

und Schwefelantimon bestehenden Zündmasse, das Knallquecksilber zuerst mit einer Lösung von Ammoniak in Aceton aus einer abgemessenen Menge auszuziehen, dann das Chlorat mit Wasser zu extrahieren und den Rückstand als Schwefelantimon in Wägung zu bringen.

Knallsilber.

Knallsaures Silber. Howards Knallsilber. Silberfulminat.



$CAg_2(NO_2)CN$.

Geschichtliches. Siehe Knallquecksilber.

Bildung. Das Knallsilber wird nur in kleineren Mengen auf einmal in pyrotechnischen Fabriken dargestellt. Man erhält es durch Auflösen von 1 Teil Silber in der 20fachen Menge Salpetersäure von 1,37 spezifischem Gewicht, Eingiessen der Lösung in 27 Teile 60 %igen Weingeist, Erwärmen der Mischung bis zum Sieden und weiteres Zumischen von 27 Teilen Weingeistes.

Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber oder durch Kochen von Knallquecksilber mit Wasser, Silber und Platinfeile lässt es sich darstellen.

Darstellung. 1. Aus Feinsilber. 500 g Salpetersäure von 1,36 spezifischem Gewicht giesst man in einen mindestens 2 l fassenden Topf von echtem Porzellan, gibt 33 g Feinsilber hinzu, stellt den Topf in ein Gefäss mit heissem Wasser ein und erwärmt so lange, bis das Silber aufgelöst ist, was unter Entwickelung roter Dämpfe erfolgt. Man lässt nun die Lösung abkühlen und füllt genau die Hälfte derselben in einen zweiten gleichen Porzellantopf. Dann nimmt man 1 l reinen, hochprozentigen Weingeist (85—90 %ig), giesst hiervon $^1/_{10}$ (also ca. 100 ccm) in den ersten Topf ein, worauf die Masse nach einiger Zeit ins Sieden gerät. Steigt die Masse herauf, so gibt man wieder $^1/_{10}$ l Weingeist hinzu und fährt so fort, bis $^4/_{10}$ l verbraucht sind. Sollte sich, nachdem dies geschehen, noch ein Aufschäumen bemerkbar machen, was übrigens selten der Fall ist, so setzt man noch das fünfte $^1/_{10}$ Weingeist hinzu. Den Topf lässt man nun ruhig stehen und verfährt mit dem zweiten genau in derselben Weise. Dann setzt man die Töpfe in ein Wasserbad ein und lässt sie ca. $^1/_2$ Stunde lang kochen, worauf man absitzen lässt. Das Knallsilber scheidet sich am Boden der Gefässe als ein schwerer weisser Niederschlag ab. Man giesst nun die Säure, so weit es angeht, von dem Bodensatz in einen grossen Steinzeug- oder Porzellantopf oder in einen Glaskolben ab, rührt das Knallsilber mit Wasser auf (unter Verwendung geglätteter Holzspateln!), lässt wieder absitzen, giesst das Waschwasser weg, wiederholt das Verfahren und giesst schliesslich unter Nachschwenken mit Wasser das Knallsilber auf ein genügend gross gewähltes, doppeltes Filter, wascht es vollends mit kaltem Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit säurefrei ist, was man mit blauem Lackmuspapier prüft. Alsdann lässt man das Filter längere Zeit abtropfen, bringt es noch feucht in eine Kiste oder in einen Karton, in welche man mehrere Lagen gewöhnliches Filtrierpapier gebracht hat, und breitet das Filter auf der Unterlage aus. Am anderen Tage wechselt man vorsichtig die aus Filtrierpapier bestehende Unterlage und zwar so lange, bis der Wassergehalt des Knallsilbers etwa noch 20 % beträgt. Man erhält es feucht, behufs Vermeidung von Explosionsgefahr.

2. Aus salpetersaurem Silber (Höllenstein). 1 Teil salpetersaures Silber löst man in 1 Teil heissem Wasser, fügt 10 Teile Salpetersäure von 1,36 hinzu (die Mischung muss ein spezifisches Gewicht von 1,35—1,36 noch haben) und giesst die Mischung in 20 Teile Weingeist (85—90 %ig). Man kann hierbei im allgemeinen das obige Verfahren einhalten, kann aber auch in kleineren Portionen arbeiten und anstatt der Töpfe starke weisse Glasflaschen mit weitem Hals, sogenannte Pulvergläser verwenden, indem man die Lösung — 5 g salpetersaures Silber, wie oben angegeben, gelöst in 50 g Salpetersäure — in die in den Gläsern befindlichen je 100 g Weingeist auf einmal eingiesst. Die Gläser setzt man dann einzeln auf Holzunterlagen in Wasserbäder so weit ein, dass das Wasser mit dem Inhalt der Gläser gleich hoch steht, und erwärmt dann allmählich bis zum Sieden. Fängt der Inhalt der Gläser an zu kochen, so verbringt man dieselben einzeln je in eine Kiste, deren Boden mit Filz belegt ist. Mit dem Auswaschen des Inhalts verfährt man wie oben angegeben.

Die Abfallsäure enthält noch kleine Mengen Silber. Dieses fällt man in dem Kolben mit Kochsalzlösung als Chlorsilber aus. Das Filtrierpapier, mittels welchem man das Filter mit dem Knallsilber getrocknet hat, verbrenne man ja nicht, da dasselbe explodieren kann, sondern werfe es in kleinen Portionen in fliessendes Wasser.

Bei der Herstellung des Knallsilbers ist, wie beim Knallquecksilber, grosse Vorsicht nötig; man vermeide jederlei Reibung und verarbeite es in feuchtem Zustande zu den Knallerbsen und den übrigen Scherzartikeln. Statt Glasstäben verwende man glatte Holzstäbe zum Umrühren, das nicht mehr ganz feuchte Knallsilber darf nur mit Kartenblättern aufgenommen werden. Zerreiben und Mischen darf man es nur in ganz kleinen Quantitäten mit den Fingern oder mit weichen, sandfreien Korkstopfen. Die Mischung kann auch mittels feiner Haarpinsel oder sogenannter Gummifähnchen erfolgen, wie sie zum Auswischen von Analysenniederschlägen aus den Glasgefässen neuerdings eingeführt wurden.

Eigenschaften. Das Knallsilber scheidet sich in weissen, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leichter löslich (1 Teil wird von 36 Teilen heissen Wassers gelöst). Gegen Reibung und Stoss ist es noch empfindlicher, als das Knallquecksilber. Zwischen harten Körpern explodiert es bei dem schwächsten Stoss, selbst unter Wasser. Es kann bis auf 130° C. erhitzt werden, ehe es explodiert. Durch Mischen mit indifferenten Körpern wird seine Explosionsfähigkeit abgeschwächt. Mit viel schwefelsaurem Kali innig gemengt, zersetzt es sich beim Erhitzen ohne Detonation in Stickstoff und Kohlensäure und hinterlässt Paracyansilber als Rückstand. Mit dem 40fachen Gewicht Kupferoxyd gemengt, verbrennt es vollständig ohne Explosion. Kommt es mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung, so explodiert es sofort mit blaurotweisslichem Licht. Auch beim Einbringen in Chlorgas kommt es zur Explosion. Digeriert man das Knallsilber mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt sich alles Silber in Chlorsilber, während die freiwerdende Knallsäure unter Bildung von Blausäure weiter sich zersetzt. Dasselbe ist der Fall beim Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure unter Abscheidung von schwefelsaurem bezw. oxalsaurem Silber. Schwefelwasserstoff scheidet alles Silber als Schwefelsilber ab unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff. Kocht man Knallsilber mit Ammoniak bis zur erfolgten

Lösung, so scheidet sich beim Erkalten in körnigen, weissen, glänzenden Krystallen das knallsaure Silberammoniak = $C_2N_2O_2Ag(NH_4)$ aus, welches selbst in Wasser noch heftiger explodiert, als das Knallsilber, und es entspricht seine Wirkung etwa der dreifachen Menge Knallsilber. Berthelotsches Knallsilber ist nicht identisch mit dem Howardschen Knallsilber. Dasselbe ist Silbernitrid Ag_3N und wird durch Zusatz von Alkohol zu einer konzentrierten Lösung von Silberoxyd in Ammoniak als schwarze Krystalle erhalten, die ebenfalls leicht zerfallen und selbst feucht schon bei leisem Druck heftig explodieren.

Aufbewahrung. Das Knallsilber bewahrt man am besten in kleinen Mengen in Pappschachteln auf, in der Regel wird aber in den pyrotechnischen Fabriken nur so viel hergestellt, als man gerade zur Verarbeitung braucht.

Anwendung. Hauptverwendung zur Herstellung von Knallerbsen, Knallpetarden und Knallbonbons und anderen Scherzartikeln.

Prüfung. Eine solche braucht nicht vorgenommen zu werden, da man zur Darstellung nur reine Materialien verwendet.

Quantitative Bestimmung. Dieselbe wird auf Grund der Eisenbahnversendungsvorschriften verlangt, da 1000 Stück Knallerbsen nicht mehr als 0,5 g Knallsilber zusammen enthalten dürfen. Zur Bestimmung digeriert man eine abgezählte grössere Anzahl mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, zieht das gebildete Chlorsilber mit Ammoniak aus, fällt es mit Salzsäure wieder aus, filtriert es ab, wascht aus, glüht und wägt es nach den Regeln der quantitativen Analyse in der dem Chemiker bekannten Weise. Die gefundene Menge Chlorsilber rechnet man nun auf Knallsilber um: 100 Teile Chlorsilber entsprechen 162 Teilen Knallsilber.

Die Anwendung des Lungeschen Nitrometers.

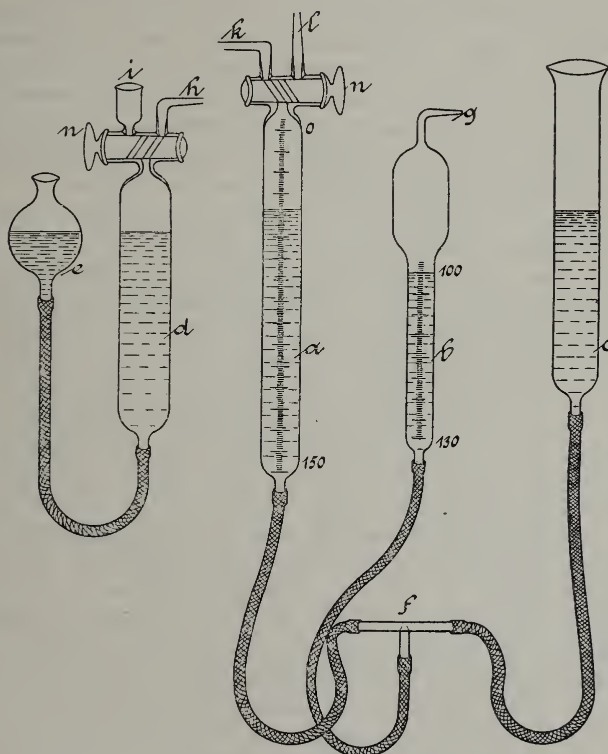
Das von Lunge konstruierte Nitrometer hat im Laufe der Zeit verschiedene Wandlungen durchgemacht und ist in neuerer Zeit von Lunge zu einem Gasvolumeter umgewandelt worden, das wegen seiner vielseitigen Verwendungsart in keinem chemischen Laboratorium fehlen sollte. Ausser den Bestimmungen von Nitrosen, Nitrocellulosen, Nitroglycerin, rauchloser Pulver, Salpeter und Braunstein, können noch eine Menge anderer Gehaltsbestimmungen, wie Harnstoff im Harn, wirksames Chlor im Chlorkalk, Reinglycerin im Rohglycerin, Kohlenstoffbestimmung im Eisen, Kohlensäure in Karbonaten und andere Bestimmungen mehr in verhältnismässig kurzer Zeit vorgenommen werden, und zwar ist der Apparat von Lunge so konstruiert, dass jede Umrechnung auf 0° und 760 mm Barometerstand vermieden ist, ein Vorteil, den der mit dem Nitrometer vertraute Chemiker nicht genug zu schätzen weiss.

Das Gasvolumeter von Lunge ist folgendermassen eingerichtet:

Mittels eines Dreischenkelrohres f der Fig. 24 und genügend langer und dicker Gummischläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche sich in den Klammern eines eisernen Statives auf und ab schieben lassen. Das Rohr a ist das Gasmessrohr, welches für die Zwecke unseres Laboratoriums, wo es nicht allein als Nitrometer, sondern auch anderen gasanalytischen Zwecken zu dienen hat, um es für alle gasometrischen Unter-

suchungen brauchbar zu machen, aus einer in $^1/_5$ ccm eingeteilten, bis zu 150 ccm geteilten Gasmessröhre mit einem Dreiweghahn und ohne Becheransatz besteht, wie sie die Abbildung veranschaulicht, und die bei einer Länge von 63 cm noch eine handliche Grösse hat. Durch die Einteilung in $^1/_5$ ccm ist die Kugelerweiterung der bis zu 140—150 ccm gehenden und in $^1/_{10}$ ccm geteilten Röhren vermieden, welche insofern den Ungeübten vexieren kann, dass es durch Abwägen ungeeigneter Mengen von Untersuchungsmaterial der Zufall will, dass das entwickelte Gas nicht gemessen werden kann, weil dessen Menge gerade in die Kugel fällt, auch ist eine solche Röhre trotz der Kugelerweiterung noch etwas lang. Das zweite

Fig. 25. Fig. 24.



Lunges Gasvolumeter.

Rohr b ist das Reduktionsrohr, welches unter dem erweiterten Teil, welcher fast 100 ccm fasst, von 100—125 ccm in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist und das genau so viel Luft enthält, dass sie bei 0° und 760 mm Barometerstand und feuchtem Zustande 100 ccm einnehmen würde.

In dem Luftraum des Reduktionsrohres b ist daher ein Tröpfchen Wasser eingeschlossen, die Kapillare ist zugeschmolzen und durch ein übergezogenes Gummischlauchstück geschützt. Das Einstellen des Rohres hat Lunge in seinem Taschenbuch für Sodaindustrie, in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, 1891 und 1892, in den Berliner Berichten XXIII

S. 440 eingehend beschrieben und es muss auf diese Abhandlungen verwiesen werden. Uebrigens kann man auch auf feuchte wie auf trockene Gase eingestellte Reduktionsröhren, welch letztere, anstatt des Wassertröpfchens, ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure enthalten, fertig beziehen.

Das Rohr c dient als Druckrohr oder Niveaurohr zur Gleichstellung der Niveaus, bezw. der Volumina. Der Apparat führt selbstverständlich Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

Weitere Hilfsapparate, die Lunge konstruiert hat, sind das Reaktionsgefäss, Fig. 25, durch dessen Anwendung vermieden ist, die Reaktion im Nitrometer selbst vornehmen zu müssen und letzteres also nur als Gasmessröhre dient, sowie das Anhängfläschchen Fig. 26, S. 213.

Das Reaktionsgefäss besteht aus dem ca. 150 ccm fassenden Gefäss d mit dem Becher i, dem Dreiweghahn n und dem Seitenröhrchen h; das Gefäss d besitzt sein eigenes Niveaurohr oder eine Niveaukugel e, enthält ebenfalls Quecksilber und ist an einem besonderen Stativ befestigt.

Das Anhängfläschchen besteht aus dem Gläschen b, dem innen angeschmolzenen Gefäss e und dem Stopfen f, in dem eine Glasröhre eingefügt ist. Die Handhabung des Reduktionsrohrs ist nun folgende:

Angenommen im Gasmessrohr a sei ein Gasvolumen unter beliebigen Druck- und Temperaturverhältnissen abgesperrt worden, so stellt man folgendermassen ein: das Rohr a bleibt fest, b und c aber werden gehoben, und zwar c um so viel mehr, dass in b das Quecksilber genau auf den Teilstrich 100 steigt. Am besten stellt man die Röhren b und c gleich so, dass die Zahl 100 etwas höher, als das Niveau in a kommt und hebt c bis das Quecksilber in b den Strich 100 berührt. Nun schiebt man b und c, die zu diesem Zweck in eine besonders konstruierte Gabelklammer[1]) eingespannt sind, gleichzeitig mit der Klammer herunter, bis die Niveaus in a und b vollkommen gleich stehen. Man hat nun durch diese Einstellung in beiden Röhren a und b das eingeschlossene Gas in gleicher Weise komprimiert, hat also in a genau wie in b das Gas auf das Volum gebracht, welches es, wenn das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt ist, bei 0^0 und 760 mm Barometerstand in trockenem Zustand, und wenn man ein feuchtes Reduktionsrohr hat, bei 0^0 und 760 mm Barometerstand in feuchtem Zustande einnimmt. Die Bestimmung der Nitrate, des Salpeters, der Schiesswolle, rauchloser Pulver etc. liefert trockenes Gas und erfordert ein trockenes Reduktionsrohr. Hat man aber ein feuchtes Reduktionsrohr, so kann man mit diesem auch trockene Gase messen, indem man die gerade herrschende Temperatur beobachtet und die dieser Temperatur entsprechende Wasserdampftension in Millimetern $=$ f aus der Tabelle 1, S. 214 entnimmt und nun das Quecksilber im Reduktionsrohr nicht auf die Zahl 100, sondern um f Millimeter tiefer einstellt ($^1/_{10}$ ccm der Teilung am Reduktionsrohr entspricht 1 mm Höhe). Man stellt somit genau, wie oben angegeben, mittels des Niveaurohres c das Quecksilber im Reduktionsrohr b anstatt auf 100 auf den Teilstrich 100 + f ein, dann das Gas im Rohr a genau wie oben auf dasselbe Niveau und liest die Zahl in a ab. [Will man umgekehrt ein trockenes Reduktionsrohr auf feuchte Gase anwenden, so muss die Teilung

---

[1]) Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 297.

des Reduktionsrohrs schon bei etwa 80 ccm beginnen, da man dann auf den Strich 100 — f einstellen muss.]

Die Ablesung der Niveaus wird durch ein von Lunge in den Berliner Berichten beschriebenes Einstellungslineal [1]) erleichtert.

Gehaltsbestimmung des Salpeters an reinem Salpeter. Durch Heben der Niveaukugel e und des Reaktionsgefässes Fig. 25 und entsprechender Hahnenstellung vertreibt man alle Luft aus dem Reaktionsgefäss, füllt es also ganz mit Quecksilber an und bringt eine mittels eines Wägegläschens genau abgewogene Menge des Salpeters (man wägt vom Kalisalpeter ca. 0,42 g und vom Natronsalpeter [Chilisalpeter] ca. 0,35 g ab) in den Becher i des Reaktionsgefässes, lässt dorten in möglichst wenig Wasser (ca. $^1/_2$ ccm) zergehen, saugt die Lösung durch Senken der Niveaukugel vorsichtig in das Reaktionsgefäss d, spült mit $^1/_2$ ccm Wasser nach und lässt noch 15 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure nachfliessen und schliesst den Hahnen. Diese Manipulationen sind vorsichtig zu machen, dass keine Luft ins Reaktionsgefäss eingesaugt wird. Alsdann leitet man durch Schütteln des Reaktionsgefässes unter Andrücken des Hahnens, damit er nicht herausfällt, die Reaktion ein; nach einigem Umschütteln fängt die Gasentwickelung an. Man schüttelt nun weiter, bis die Gasentwickelung beendigt ist, was schon in kurzer Zeit der Fall ist, stellt, um Druckdifferenzen zu vermeiden, das Niveaurohr bezw. die Niveaukugel auf das Niveau im Reaktionsgefäss ein und wartet, bis sich die Temperatur ausgeglichen hat. Nun verbindet man das Seitenröhrchen h des Reaktionsgefässes mit dem entsprechenden Seitenröhrchen der Glasmessröhre k von Fig. 24 mittels eines dichten Gummischlauches, füllt das Gasmessrohr a des Gasvolumeters sowie den Verbindungsweg zum Reaktionsgefäss durch Heben des Niveaurohrs am Gasvolumeter (also c) und entsprechender Hahnenstellung, die nach dem Becher i zu nach aussen offen sein muss, mit Quecksilber, bringt den Hahnen am Becher in die richtige Stellung (Abschluss nach aussen, Herstellung der Kommunikation mit dem Reaktionsgefäss) und drückt oder saugt das Gas aus letzterem vollständig und ohne Säure hereinzubekommen, in das Gasmessrohr ein. Dann schliesst man die Verbindung mit dem Reaktionsgefäss ab und hat nun das Gas, welches aus Stickoxyd besteht, in der Gasmessröhre, worauf man, wie S. 210 angegeben, einstellt und abliest. Hat man ein Reduktionsrohr (b) für trockenes Gas, so stellt man dasselbe auf den Teilstrich 100 ein, hat man ein solches für feuchtes Gas, so stellt man wie oben gezeigt, auf den auf 100 + f fallenden Teilstrich ein, um die Ablesung direkt ohne Rechnung benützen zu können:

1 ccm mit dem Reduktionsrohr eingestelltes Gas (NO) entspricht 4,521 mg Kalisalpeter (KNO_3)
1 " " " " " " " entspricht 3,805 mg Natronsalpeter ($NaNO_3$)

vergl. auch die Tabelle 2, S. 214.

In gleicher Weise vollzieht sich die Salpeterbestimmung in dem Schiesspulver, vergl. S. 134 und 135.

Genau wie die Bestimmung des Salpeters ermittelt man auch den Reinheitsgrad von salpetrigsaurem Kalium bezw. Natrium (Nitrite). Bei der Reaktion entsteht ebenfalls glatt Stickoxydgas, die Berechnung erfolgt nach der Tabelle 2, S. 214. Dasselbe gilt für die Bestimmung der Nitrosen, die

[1]) 1891, 3948.

nur dahin abweicht, dass man die Nitrose aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Pipette und zwar je nach ihrer Stärke $^1/_2$—1 ccm in den Becher i des Reaktionsgefässes einfliessen lässt, die Nitrose vorsichtig einsaugt und den Becher mit reiner konzentrierter Schwefelsäure nachspült, bis 5 ccm verbraucht sind.

Bei der Analyse von Ammoniaksalpeter hat man im Reaktionsgefäss das Quecksilber und die Schwefelsäure durch Bromnatronlauge zu ersetzen, sonst wird wie bei den übrigen Nitraten verfahren. Das entwickelte Gas ist Stickstoff.

Stickstoffbestimmung der Schiessbaumwolle, des Pyropapiers, der Kollodiumwolle und ähnlicher Cellulosenitrate, rauchloser Pulver und von Dynamiten. Man wägt in einem Wägegläschen ca. 0,6 g des Präparates genau ab, fügt etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, lässt sie einwirken, bis das Präparat gelöst oder sehr fein zerteilt ist, giesst sie verlustlos in den Becher i (Fig. 25) des Reaktionsgefässes, spült das Wägegläschen zuerst mit konzentrierter, dann Gläschen und Becher mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure nach. Das Einsaugen von Luft ist hierbei zu vermeiden. Die Reaktion wird wie beim Salpeter (S. 211) durchgeführt und das Gas, das ebenfalls Stickoxyd ist, wie Seite 210 angegeben, zur Messung gebracht:

1 ccm gemessenes Gas = 0,6267 mg Stickstoff.

Vergl. auch die Tabelle 2, S. 214.

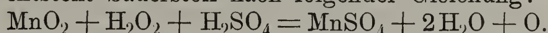
Anmerkung. Rauchloses Pulver ist zuvor fein zu vermahlen; gelatinierte Nitrocellulose wird bei gewöhnlicher Temperatur von Quecksilber und Schwefelsäure schwer angegriffen, man muss deshalb das Reaktionsgefäss erwärmen, etwa durch Einhängen in ein spiralförmig gewundenes, dazu passendes Zinnrohr, durch welches man Dampf streichen lässt. Die Schwefelsäure vor dem Einfliessenlassen zu erwärmen, geht nicht an, da bei ihrem Zusammenkommen mit der gelatinierten Nitrocellulose Explosionen möglich sind. Dynamite sind zuerst nach Soxhlet mit Aether zu extrahieren; das mit Aether extrahierte Nitroglycerin wird dann wie die Schiesswollpräparate behandelt. Direkt können Dynamite nach der Stanojewitschschen Methode (vergl. S. 181) behandelt werden, wobei etwa darin befindliche Karbonate (Kreide etc.), deren Kohlensäure andernfalls mitgemessen würde, ohne Einfluss sind.

In allen vorstehenden Fällen ist das entwickelte Gas Stickoxyd (NO); hat man vorsichtig die Manipulationen vollzogen, so ist das Gas farblos; ist Luft eingetreten, so ist das Gas gelblich bis blassbraun (je nach der Menge) gefärbt infolge Bildung von Untersalpetersäure.

Reinigung des Reaktionsgefässes und des Gasmessrohres. Man treibt die Säure durch Heben des Niveaurohres bezw. Kugel und entsprechende Hahnenstellung in den Becher, lässt die Säure durch Drehung des Hahnes und Neigung des Reaktionsgefässes durch das Seitenröhrchen h abfliessen und spült noch einmal mit Schwefelsäure nach. Hat sich im Reaktionsgefäss Quecksilbersulfat angesammelt, so reinigt man es durch Einsaugen von konzentrierter Schwefelsäure und Ausspülen, ohne dass man das Quecksilber zu entfernen braucht. Aus der Gasmessröhre drückt man das Gas durch Heben der Niveauröhre vollständig hinaus.

Gehaltsbestimmung von Braunstein (Gehalt an MnO_2) vergl. S. 92.

Bringt man Braunstein in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so entsteht Sauerstoff nach folgender Gleichung:

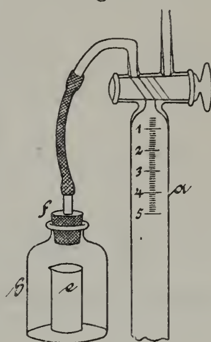


$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O.$$

Hiervon kommt die Hälfte des Sauerstoffs auf Rechnung des Braunsteins. 1 ccm entwickeltes Gas ist daher = 3,897 g Braunstein (MnO_2).

Man füllt zur Ausführung der Bestimmung das Gasmessrohr Fig. 24 bis zum Nullpunkt, also bis zum Hahnen mit Quecksilber durch Heben des Niveaurohrs und schliesst den Hahnen ab. Die fein gepulverte, abgewogene Menge Braunstein (siehe die Lungesche Tabelle 2, S. 214) bringt man in den äusseren Raum des Anhängfläschchens (Fig. 26) und gibt etwas verdünnte Schwefelsäure zu dem Braunstein, schüttelt, um darin befindliche Karbonate zu zersetzen, füllt das innere Gefäss mit Wassersuperoxyd so weit als möglich an (dasselbe muss in Ueberschuss vorhanden sein), setzt den mit dem seitlichen Rohr der Gasmessröhre durch einen Kautschukschlauch verbundenen Gummistopfen auf das Fläschchen auf und gleicht den hierdurch entstandenen inneren Druck durch augenblickliches, entsprechendes Lüften des Gasvolumeterhahnes (n) aus. Wenn infolge dieser Manipulation je das Quecksilber in der Gasmessröhre etwas sinken sollte, so stellt man es mit dem Niveaurohr wieder auf den Nullpunkt ein, wobei die Gasmessröhre mittels des Hahnens n mit der Aussenluft in Verbindung ist. Das Anhängfläschchen fasst man bei allen Manipulationen, die man mit ihm vornimmt, nur am Halsrand mit dem Daumen und Zeigefinger, um seine Erwärmung zu vermeiden. Den Hahnen n stellt man dann so, dass der Innenraum des Anhängfläschchens mit der Gasmessröhre a kommuniziert, neigt das Fläschchen, schüttelt gut um, wobei man das Niveaurohr zur Vermeidung unnöthigen Druckes im Innern etwas senkt. Zu langes Schütteln ist zu vermeiden, weil sich dann spontan aus dem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff entwickeln kann und das Resultat zu hoch ausfallen würde.

Fig. 26.



Nach Ausgleich der Temperatur stellt man wie zuerst mit dem Niveaurohr genau auf gleiches Niveau in a und c ein und schliesst dann den Hahnen n ab (man hebt also die Kommunikation mit dem Anhängfläschchen auf) und stellt, wie *oben angegeben*, mit dem Reduktionsrohr auf den Teilstrich 100 ein, wenn man ein solches für *feuchte Gase* hat, oder auf den auf 100 — f stehenden (siehe S. 210 unten), wenn man ein solches für trockene Gase[1]) hat, und liest ab: 1 ccm Gas = 3,897 mg MnO_2.

Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mittels des Gasvolumeters. 20 ccm der Lösung bringt man in den äusseren Raum des Anhängfläschchens (Fig. 26), gibt 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) zu, bringt 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd in das innere Gefäss b, setzt den Kork auf, stellt ein wie bei der Braunsteinbestimmung angegeben ist, neigt das Fläschchen, dass die Reaktion in Gang kommt, schüttelt eine Minute lang und stellt dann genau, wie oben angegeben, ein.

Jeder ccm Gas zeigt 0,000715 g aktiven Sauerstoff an.

[1]) Weil das hier entwickelte Gas feucht ist.

1. Tabelle für die Tension (= Spannkraft) des Wasserdampfes zwischen + 1— + 40° C. in Millimeter Quecksilber (nach Magnus).

Temperatur	Millimeter Quecksilber	Temperatur	Millimeter Quecksilber
+ 1°	4,867	+ 16°	13,519
2	5,231	17	14,409
3	5,619	18	15,351
4	6,032	19	16,345
5	6,471	20	17,396
6	6,939	21	18,505
7	7,436	22	19,675
8	7,964	23	20,909
9	8,525	24	22,211
10	9,126	25	23,582
11	9,756	26	25,026
12	10,421	27	26,547
13	11,130	28	28,148
14	11,882	29	29,832
15	12,677	30	31,602

2. Lunges Tabelle[1]) zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmenge auf wirksame Substanz.

1. Bezeichnung der analysierten Substanz	2. Wirksamer Bestandteil	3. Analysen-methode	4. Entwickeltes Gas	5. 1 ccm Gas = Milligramm wirksamer Bestandteil
Braunstein	Mangandioxyd (MnO_2)	durch Wasserstoffsuperoxyd	Sauertsoff	3,882
Kalisalpeter	Kaliumnitrat (KNO_3)	Nitrometrische Methode durch konzentrierte Schwefelsäure und Quecksilber	Stickoxyd	4,521
Natronsalpeter	Natriumnitrat ($NaNO_3$)	"	"	3,805
Nitrose	salpetrige Säure (N_2O_3)	"	"	1,701
"	Salpetersäure (HNO_3)	"	"	2,820
"	Salpetersäure von 36° Bé	"	"	5,330
"	Natriumnitrat ($NaNO_3$)	"	"	3,805
Nitroglycerin Dynamit etc.	Trinitroglycerin	"	"	3,387
dto.	Stickstoff	"	"	0,6267
Nitrocellulose etc., rauchloses Schiesspulver	"	"	"	0,6267

Verwendet man zur Analyse das 100fache der angezeigten Menge, so gibt die abgelesene Gasmenge direkt die Prozente an.

[1]) Zeitschr. für angew. Chemie 1890.

Die Versendung von Feuerwerkskörpern.

Differenzen in der Auslegung der Eisenbahnverkehrsordnung und der Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen, unter Praktikern und anderen Sachverständigen veranlassen mich, ein besonderes Kapitel einer diesbezüglichen Besprechung einzuräumen. Es folgen daher die zur Zeit Geltung habenden einschlägigen Bestimmungen.

Fasst man zunächst die Verkehrsordnung für die Eisenbahnen Deutschlands vom 15. November 1892 nebst den bis heute erschienenen Aenderungs- und Zusatzbestimmungen ins Auge, so kommen bezüglich der Beförderung von Lust- und ähnlichem Feuerwerk insbesondere die Abschnitte XXXVIII, XLII, XLIII, XLIV in Betracht, ausserdem könnte der § 50, Abschnitt C Anwendung zu finden haben.

Abschnitt XXXVIII gibt folgende Bedingungen an, unter welchen Feuerwerkskörper, welche aus gepresstem Mehlpulver und ähnlichen Gemischen bestehen, befördert werden.

Absatz 1. Dieselben dürfen keine Mischungen von chlorsauren Salzen mit Schwefel und salpetersauren Salzen, ferner von chlorsaurem Kali und Blutlaugensalz, sowie keinen Quecksilbersublimat, keine Ammonsalze jeder Art, keinen Zinkstaub und kein Magnesiumpulver, überhaupt keine Stoffe enthalten, welche durch Reibung, Druck oder Schlag leicht zur Entzündung gebracht werden können oder gar der Selbstentzündung unterliegen. Sie sollen vielmehr nur aus gepresstem Mehlpulver oder aus ähnlichen, wesentlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle bestehenden Mischungen, ebenfalls in gepresstem Zustande, hergestellt sein. An gekörntem Pulver darf der einzelne Feuerwerkskörper nur höchstens bis 30 g enthalten.

Absatz 2. Das Gesamtgewicht des Satzgemenges der Feuerwerkskörper, welche zu einem Frachtstück verpackt sind, darf 20 kg, das gekörnte Pulver, welches sie enthalten, 2,5 kg nicht übersteigen. Die einzelnen Feuerwerkskörper müssen, jeder für sich, in mit festem Papier umhüllte Kartons, oder in Pappe oder starkes Packpapier verpackt und die Zündstellen jedes einzelnen Körpers mit Papier oder Kattun überklebt sein und zwar derart, dass jedes Stauben der Feuerwerkssätze ausgeschlossen erscheint. Die zur Verpackung dienenden Kisten müssen vollständig ausgefüllt und etwaige Lücken mit Stroh, Heu, Werg, Papierspänen oder dergleichen so ausgestopft sein, dass eine Bewegung der Pakete auch bei Erschütterungen ausgeschlossen ist. Diese Ausfüllmaterialien müssen vollkommen rein und trocken sein; es darf daher z. B. frisches Heu oder fettes Werg zur Festlagerung der Feuerwerkskörper nicht verwendet werden. In Kisten, welche Feuerwerkskörper enthalten, dürfen andre Gegenstände nicht verpackt werden.

Der Absatz 4 beschreibt die notwendige Beschaffenheit der Packkisten, deren Bretter mindestens 22 mm[1]) stark sein, deren Seitenwände durch Zinken miteinander verbunden sein, deren Boden und Deckel aber durch genügend lange Schrauben befestigt und die im Innern mit zähem, festem Papier vollständig ausgeklebt sein müssen; ausserdem sind die Sendungen entsprechend zu deklarieren.

---

[1]) NB. Solche Bretter sind nach den mir gemachten Angaben im Handel nicht vorrätig, vielmehr werden sie nur auf besondere Bestellung hin angefertigt, die Beschaffung ist hiernach sehr erschwert.

Absatz 5. Jeder Sendung muss eine vom Absender ausgestellte, amtlich beglaubigte Bescheinigung über die Beachtung der oben unter 1—4 getroffenen Vorschriften beigegeben werden.

XLII betrifft die bengalischen Schellackpräparate ohne Zünder, Flammenbücher, Salonkerzen, Fackeln, Belustigungshölzchen, Leuchtstangen, bengalische Streichhölzer u. dergl. Diese müssen in Behälter aus starkem Eisenblech oder aus festgefügtem Holze von nicht über 12 ccm Grösse sorgfältig und dergestalt fest verpackt sein, dass der Raum der Behälter völlig ausgefüllt ist. Eine entsprechende Bezeichnung ist ebenfalls erforderlich.

XLIII enthält die Bestimmungen für den Versand der Zündbänder und der Zündblättchen, wobei das Wesentlichste ist, dass dieselben zu höchstens je 100 Zündpillen, mit einem im ganzen nicht mehr als 0,75 g der Zündmasse übersteigenden Gewicht, in Pappschachteln zu verpacken, von diesen 12 Stück zu einer Rolle und 12 Rollen zu einem festen Papierpaket zu vereinigen sind. Ferner müssen diese Pakete in Behälter von starkem Eisenblech oder in sehr feste hölzerne Kisten nach einer bestimmten Vorschrift verpackt, diese Behälter nach Inhalt, Absender oder Fabrik bezeichnet sein. Im weiteren muss jeder Sendung eine vom Fabrikanten und von einem vereidigten Chemiker ausgestellte Bescheinigung über die Beachtung der unter 1—3 getroffenen Vorschriften beigegeben werden.

Abschnitt XLIV behandelt die Beförderung von Knallerbsen; hierfür ist ebenfalls eine Bescheinigung von einem beeidigten Chemiker und eine vom Fabrikanten ausgestellte Bescheinigung notwendig, dass 1. je 1000 Stück im ganzen nicht mehr als 0,5 g Knallsilber enthalten (siehe S. 208), sie 2. in der den Vorschriften entsprechenden Weise verpackt sind und 3. der Inhalt der Behälter richtig angegeben ist.

§ 50, Abschnitt 4, C. Pikrinsaure Salze, sowie explosive Gemische, die pikrinsaure und chlorsaure Salze enthalten, sind von der Beförderung durch die Eisenbahn ausgeschlossen, soweit nicht die Bestimmungen in Anlage B Anwendung finden. Aus der Anlage B gehört somit hierher Abschnitt XIV, Absatz 1, welcher dahin lautet, dass Pikrinsäure nur gegen eine von einem vereidigten Chemiker auf dem Frachtbrief auszustellende Bescheinigung über die Ungefährlichkeit der aufgegebenen Pikrinsäure befördert werde.

Wir haben nun gesehen, dass die Feuerwerkssätze der Kunstfeuerwerkerei sich im allgemeinen aus einer verhältnismässig geringen Anzahl von Rohstoffen zusammensetzen, doch ist diese immer noch verschiedenartig genug, um einer Klassifizierung derselben nach der Eisenbahnverkehrsordnung (auch der internationalen) bedeutende Schwierigkeiten in den Weg zu stellen.

Meist ist die Bezeichnung der einzelnen Artikel nicht bezeichnend genug, so dass es nicht wunder zu nehmen ist, wenn die betreffenden Paragraphen häufig eine widersprechende Auslegung seitens der Sachverständigen erfahren, auch ist in Betracht zu ziehen, dass der Massenversand solcher Artikel, sowie der Kleinverkauf eben erst in den letzten Jahrzehnten den kolossalen Aufschwung genommen hat. Die Feuerwerksartikel gehen in alle Welt hinaus und über alle Meere und es sind die Zeiten vorbei, wo noch der Pyrotechniker mit seinen selbstverfertigten Feuerwerksstücken in die Städte zog, um Vorstellungen zu geben, oder gar sein Feuerwerk erst an dem Orte anfertigte, wo er entweder hin bestellt war, oder wo er seine Vorstellungen auf eigenes Risiko hin zu geben beabsichtigte. Der Versand

von Feuerwerkskörpern war daher früher nur von untergeordneter Bedeutung, der Einzelverkauf beschränkte sich fast nur auf kleinere Artikel und wurde meistens durch Droguerien besorgt, während zur Zeit fast jeder Materialwarenladen diese Artikel führt. Ehe wir auf die weitere Besprechung kommen, möchten wir kurz die einschlägigen Paragraphen des Sprengstoffgesetzes anführen:

Von der am 9. Oktober 1893 erlassenen und am 1. April 1894 in allen Bundesstaaten des Reiches in Wirkung getretenen Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen, welche am Schlusse des Werkchens vollständig wiedergegeben ist, interessieren uns vorerst hier:

§ 1. Die nachstehenden Bestimmungen begreifen:

1. die Versendung von Sprengstoffen auf Land- und Wasserwegen, mit Ausnahme des Eisenbahn- und Postverkehrs und des Verkehrs mit Sprengstoffen und Munitionsgegenständen der Militär- und Marineverwaltung, sowie der Versendung von Sprengstoffen in Kauffahrteischiffen;

2. den Handel mit Sprengstoffen;

3. die Aufbewahrung und Verausgabung von Sprengstoffen innerhalb des Betriebs von Bergwerken, Steinbrüchen, Bauten und gewerblichen Anlagen;

4. die Lagerung von Sprengstoffen, mit Ausnahme der Lagerung in Niederlagen oder Magazinen der Militär- und Marineverwaltung.

Zu den Sprengstoffen im Sinne dieser Bestimmungen gehören nicht:

a) die in dem Heere und der Marine vorgeschriebenen, nicht sprengkräftigen Zündungen;

b) die für Feuerwaffen benützten Zündhütchen, Zündspiegel und Patronen für Feuerwaffen;

c) Zündschnüre.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 2. Zum Verkehr im Sinne des § 1—3 sind zugelassen:

1. Pulver — Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter — (ein sehr inniges Gemisch aus neutral reagierenden Salpeterarten und Kohle oder Stoffen, deren wesentliche Bestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, mit oder ohne Schwefel);

2. 3. und 4., hier folgen die Nitroglycerin- und Nitropräparate etc.

5. Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörper, sprengkräftige Zündmittel, welche zum Entzünden von Ladungen dienen (z. B. Sprengkapseln), Zündplättchen (Amorces).

6. Alle jeweilig zur Versendung auf den Eisenbahnen zugelassenen Sprengstoffe.

§ 3. Vom Verkehr im Sinne des § 1, Ziffer 1—3 sind ausgeschlossen die nicht nach § 2 zugelassenen Spengsstoffe, insbesondere

1. Nitroglycerin als solches und in Lösungen;

2. Knallgold, Knallquecksilber, Knallsilber und die damit hergestellten Präparate;

3. Sprengstoffe:

a)

b)

c) welche enthalten:

aa) chlorsaure Salze [mit Ausnahme der Sprengkapseln und Zündblättchen (§ 2, Nr. 5)] oder

bb) pikrinsaure Salze, oder

cc) Phosphor [mit Ausnahme der Zündblättchen (§ 2, Nr. 5)] u. s. w.

Betrachten wir zunächst die Bestimmungen der Verkehrsordnung, so kommt für die Feuerwerkskörper wesentlich in Betracht der Abschnitt XXVIII. Diesen Anforderungen entsprechen die meisten Lustfeuerwerkskörper mit Ausnahme derjenigen, welche aus chlorathaltigen Leuchtsätzen, wie z. B. farbige Körner, Leuchtkugeln und bengalische Feuer, sei es nun gewöhnliches bengalisches Feuer, dessen Grundstoff ein grauer Satz ist, oder sogenanntes Schellackfeuer, wegen des als Grundstoff dienenden Schellacks so genannt. Diese Gattung Feuerwerkskörper enthält fast ausnahmslos grössere oder geringere Mengen von chlorsaurem Kali. Die übrigen genannten Körper werden in der Lustfeuerwerkerei kaum gebraucht, namentlich dürfte die Verwendung von Zinkstaub eine seltene sein, Zinkfeilenspäne ja, aber Zinkstaub nicht!

Magnesiumpulver dagegen wird als solches als sogenanntes Blitzpulver verwendet, in Feuerwerkssätzen aber nur in den kleinen Belustigungsartikeln wie den Blitzähren ähnlichen Präparaten, wenn man von den photographischen Zwecken dienenden Blitzpulvermischungen[1]) bezw. den entsprechenden Chloratsätzen (Magnesiumpulver, chlorsaures Kali und amorpher Phosphor) absieht, die natürlich ganz nach Abschnitt „Phosphor“ zu behandeln sind, oder es wird nitriertes Papier (Nitrocellulose, Pyropapier siehe S. 185) damit bedruckt, das eigentlich zur Klasse der Schiessbaumwolle gehörend, bis jetzt übrigens noch anstandslos unter Namen wie „Meteorpapier“ überall hin verschickt wird.

Hinsichtlich der Polizeiverordnung sind diese mit dünnen Metallschichten überzogenen Nitropapiere den Spielwaren zuzuzählen, welche nur geringe Mengen von Sprengstoffen enthalten. Aber auch die vorgenannte Blitzpulvermischung mit Chlorat und Phosphor wird zu Knallbonbons und ähnlichen Artikeln verwendet und gerade diese sind ebenfalls als Spielwaren im Sinne des Gesetzes anzusehen. Hierher gehören auch z. B. Cigaretten, deren Papierumhüllung (mit Ausnahme des Mundstücks natürlich) schwach nitriert ist, um die Wirkung zu erzielen, dass die betreffende Person wegen raschen Abglimmens des den Tabak umhüllenden Papiers nicht im stande sein soll, die ihr angebotene Cigarette zu rauchen[2]).

Ueber die Packungen und den Versand der Feuerwerkskörper sind die Bestimmungen der Eisenbahn- und Postverwaltungen klar ausgedrückt und sehr eingehend, bezüglich des Chloratgehaltes der Feuerwerkskörper liegt aber in ihnen, wenn die chlorathaltigen Leucht- und Farbensätze wirklich davon betroffen sind, für den Fabrikanten eine gewisse Härte, denn wenn solche Feuerwerkskörper, die chlorsaures Kali enthalten, nicht zum Versand zugelassen werden, so ist ein grosser Teil der Feuerwerkskörper nicht versandfähig. Andererseits ist nach § XLII der Versand von bengalischen

---

[1]) Vorschriften zur Herstellung solcher Blitzpulver finden sich auf S. 97.

[2]) Siehe das Kapitel über den sogenannten Spielwarenparagraphen der Polizeiverordnung betreffend den Verkehr und Handel mit Sprengstoffen vom 19. Oktober 1893 S. 222.

Schellackpräparaten ohne Zünder ohne weiteres zugelassen. Obgleich nun bekanntermassen diese Präparate ohne etwas chlorsaures Kali gar nicht brennen würden und sinngemäss deshalb auf sie Ziff. 1, § XXXVIII angewendet werden sollte, segeln sie in der Praxis anstandslos unter den erlaubten Feuerwerkskörpern. Dass man Ziff. 1 des Abschnittes XXXVIII auch anders auslegen kann, darauf komme ich später zurück. Die oben zu den Spielwaren rangierten Artikel aus Nitropapier wie Meteorpapier etc. dürften, was den Versand betrifft, zu § XLII der Eisenbahnverkehrsordnung zu rechnen sein. Es ist zu sagen „dürften zu rechnen sein", weil diese Bestimmungen den sogenannten Spielwarenparagraphen nicht haben, doch sind in § XLII Gegenstände aufgeführt, welche ähnlichen oder gleichen Zwecken dienen und was Gefährlichkeit anlangt auf ganz derselben Stufe stehen.

Ein Satz ist nun weiter noch zu nennen, für dessen Versand ebenfalls Schwierigkeiten entstehen können, dies ist ein Feuerwerksstück, welches Funkensätze, Schwärmersätze oder ähnliche Mischungen enthält, und mit einem Präparat versetzt ist, das im wesentlichen aus Pikrinsäure hergestellt ist (z. B. pfeifende Schwärmer). Der Versand kann aber jedenfalls analog dem der Pikrinsäure geschehen, sofern die Packung vorschriftsmässig ausgeführt ist und die Ungefährlichkeit des Präparates durch einen Chemiker bescheinigt ist (nach § XIV). Die relative Ungefährlichkeit dieses Präparates, das seiner Wirkung nach nicht kräftiger ist, als die der übrigen Feuerwerkssätze, ist in unserem Laboratorium durch eine Anzahl von Versuchen festgestellt worden. Eine Vorschrift für den Pfeifsatz auch Pfeifsand genannt findet sich auf S. 202.

Wie man die Ziff. 1 des Abschnittes XXXVIII noch sich zurechtlegen kann, und vielleicht auch darf, soll besonders hervorgehoben werden:

Aus der Fassung dieses Abschnittes der Eisenbahnbestimmung geht unter Umständen hervor, dass wohl die im Lustfeuerwerk benützten Chloratmischungen nicht gemeint sein können, denn die ganze Fassung des § XXXVIII Ziff. 1 ähnelt dem entsprechenden Paragraphen der Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen vom 19. Oktober 1893, § 3, Ziff. 5 C. a, a. Offenbar aber handelt es sich bei dieser Bestimmung nicht um die chlorathaltigen bengalischen Feuer, farbigen Körner etc. der Lustfeuerwerkskörper, sondern um die als Kaliumchloratmischungen bekannten Sprengstoffe und Schiesspulver, welche wegen ihrer hohen Empfindlichkeit gegen Reibung, Stoss und Schlag und der hierdurch bedingten Explosionsgefahr mit Recht vom Eisenbahntransport im allgemeinen ausgeschlossen sind, und die sogar nach dem Sprengstoffgesetz auch zum Landtransport nicht zugelassen sind. Manche dieser Kaliumchloratsprengstoffe wirken energischer als das Schwarz- resp. Sprengpulver und erreichen hinsichtlich ihrer Wirkung selbst den Dynamit. Diese Körper sind also ganz andere Mischungen als die Feuerwerkssätze der Lustfeuerwerkerei und sind mit diesen schwachen Feuerwerkssätzen in keinen Vergleich zu stellen. Als Beispiele für diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung gegenüber letzterem seien folgende Präparate genannt:

v. Braucksches rauchschwaches Schiesspulver ist eine Mischung von 100 Teilen chlorsauren Kalis mit ca. 20 Teilen Karnaubawachs und 6 Teilen Lycopodium. In einer Abänderung erhält dieses Schiesspulver noch einen Zusatz von 1,5 Teilen Tragant oder eines anderen Gummis, während das Lycopodium fortgelassen wird. Hannan in Glasgow stellt einen Sprengstoff

her aus einer Mischung von Salpeter, chlorsaurem Kali, Kohle und Blutlaugensalz (vergl. Ziff. 1 des Abschnittes XXXVIII der Eisenbahnverkehrsordnung). Sanlaville und Roche in Paris haben ein Verfahren, nach welchem einer siedenden Lösung eines chlorsauren Salzes Cellulose zugefügt und die Masse getrocknet wird. Ein anderer Sprengstoff besteht aus 60 % Malzkeimen gemischt mit 5 % chlorsauren Kalis und ca. 25 % salpetersauren Ammoniaks.

Es könnte noch eine ganze Reihe ähnlicher Präparate aufgezählt werden, doch genügen die erwähnten, um darzuthun, dass gegen diese Mischungen die chlorathaltigen Lustfeuerwerksätze, die sich in der Regel noch infolge ihrer Verwendungsart in besonders günstiger Verwahrung (Hülsen etc.) befinden, harmlos sind. Besonders wichtig ist hierbei aber, dass es auch Kaliumchloratpulver gibt, welche eine Ausnahme machen, und die ihrer besonderen Eigenschaften halber nicht vom Eisenbahntransport ausgeschlossen sind [1]), obgleich sie Chloratpulver sind. Es ist dies unter anderem das Küchelsche Wachspulver, in welchem die einzelnen Chloratkörner mit einer Wachsschichte umhüllt sind und das eine wenig sensible, fettige Masse darstellt. Aehnlich ist ein französisches Pulver der „Schnebelit", welches durch Eindicken von mit Kaliumchlorat versetztem Stärkekleister hergestellt wird.

Soviel wir in Erfahrung bringen konnten, sind sämtliche Lustfeuerwerkskörper auf den Schiffen der Hamburger Reedereien zum überseeischen Versand zugelassen und zwar auf Grund einer Sonderbestimmung, die sich stützt auf von technischer Seite aus (Chemiker Dr. Gilbert in Hamburg) abgegebene Gutachten. Die chinesischen Fire Crakers z. B., die S. 224 beschrieben sind, kommen in den Hafenplätzen gegenüber den Bestimmungen der Eisenbahnverkehrsordnung höchst mangelhaft verpackt per Schiff an und müssen, um den Vorschriften der Eisenbahnverkehrsordnung zu genügen, in vorschriftsmässige Kisten umgepackt werden, trotzdem sie auf den Schiffen weniger streng verpackt waren und auch z. B. in der neuen Bestimmung vom 14. März 1898 betreffend den Transport von Feuerwerkskörpern auf Seeschiffen, ja sogar auf Auswandererschiffen, eine Ausnahme geniessen (vergl. S. 225).

Gegen diese weniger strenge Handhabung habe ich auf Grund eigener Erfahrung durchaus keine Bedenken, vielmehr glaube ich, dass diese Sorte von Feuerwerkskörpern, wie auch diejenigen, welche geringe Mengen von Chlorat enthalten, in den von der Eisenbahnverkehrsordnung vorgeschriebenen Verpackungsarten und als Inhalt fertiger Lustfeuerwerkskörper auch auf den Eisenbahnen ohne Bedenken versandt werden könnten, und zwar jedenfalls mindestens ebenso sicher, als die Knallsätze enthaltenden Sprengkapseln, Patronen und ähnliche Fabrikate, auch könnte man unbeschadet der Sicherheit die Wandstärke der Versandkisten auf die grösste im gewöhnlichen Bretterhandel vorrätig erhältliche Bretterstärke von 20 mm [2]) ermässigen.

Explosionsversuche mit verpackten Lustfeuerwerksversandkisten.

Einige Explosionsversuche über verpackte Lustfeuerwerkskörper hat Prof. Kiliani in München vorgenommen, doch sind diese Versuche meines

---

[1]) Vergl. Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren. Metzlers Verlag, Stuttgart.

[2]) Sogenannte ³/₄zöllige Bretter.

Wissens nicht durch die Fachlitteratur veröffentlicht worden, meine eigenen Versuche in dieser Richtung, welche die von Kiliani vorgenommenen durchaus bestätigen, glaube ich aber zur Unterstützung meiner in vorstehendem ausgesprochenen Ansicht bekannt geben zu sollen:

Eine der gewöhnlichen Versandkisten mittlerer Grösse wurde mit den nachstehend benannten Feuerwerkskörpern wie üblich gepackt. Die einzelnen Feuerwerkskörper, welche sich in dünnen, mit Aufschrift versehenen Kartons befanden, wurden in dünnes Einwickelpapier gehüllt, die Raketen, Kanonenschlag, chinesischen Schwärmer, Luftschlangen (eine Art Raketen), 1 grosses Feuerrad wurden nur eingewickelt. An eine Schachtel mit 60 Fröschen wurden nun 2 mittelgrosse *Bränder* mit Brillantfeuersatz gebunden, und dieselben mit einer Zündschnur versehen, deren Ende durch ein in die Seitenwand der Kiste gebohrtes Loch, vom Kaliber eines gewöhnlichen Bleistifts, geführt worden ist; die Schachtel mit den Brändern fand in der Mitte der Kiste Platz, sie war somit von allen Seiten von Feuerwerk umgeben. Ausserdem wurden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Feuerwerksschachteln und -Stücken mit Packmaterial (Papierschnitzel und Holzwolle) ausgestopft und der Deckel auf die Kiste aufgenagelt. Bis auf die Versuchsanordnung hat die Kiste durchaus einer für den Eilgutversand bestimmten Kiste entsprochen, das Feuerwerk wurde von mir selbst aus dem Vorratsraum einer grossen Fabrik pyrotechnischer Artikel ausgewählt.

Grösse der Kiste: 42 cm lang, 28 cm breit, 20,5 cm hoch. Wandstärke 22 mm.

Inhalt: 1 Karton mit 36 Salonfontänen,
1 „ „ 60 Fröschen,
1 „ „ 12 Triumphfontänen,
1 „ „ 60 grossen Schwärmern,
1 „ „ 12 Brillantpalmen,
1 „ „ 6 Vulkanen.
2 Paket chinesische Schwärmer (Fire Crackers),
2 Stück Grünfeuerfackeln,
20 „ Rotfeuerfackeln,
12 „ Perlfontänen,
12 „ Feuerräder,
1 „ Triangelfeuerrad, gross,
1 „ Kanonenschlag, mittlere Grösse,
3 „ Knallraketen,
1 „ Schwärmerkasten (Pot a feu),
1 „ Luftschlange
und 2 „ mittelgrosse Bränder als Zündung.

Das Resultat des Versuchs war, dass die beiden Bränder ausbrannten, wobei der Rauch nur zu der kleinen Oeffnung herauskam, und dass die nächsten Partien des Packmaterials, sowie das Einwickelpapier mehrerer Feuerwerkskörper geschwärzt waren, weitere Wirkungen waren aber nicht zu beobachten gewesen. Sämtliches Feuerwerk war unversehrt.

Ein zweiter Versuch wurde ganz genau in derselben Weise und mit demselben Inhalt der Kisten angeordnet, nur wurde ein Paket (ein Dutzend) mittelgrosser *Schwärmer* mit der Zündschnur verbunden. Die Schwärmer brannten hier zunächst ebenfalls aus, die bei ihnen vorhandene Mehlpulverladung zur Hervorrufung des Knalles trieb aber die Kiste an den Fugen

ein wenig auseinander. Der Inhalt war jedoch bis auf ein Paket (Prachtfontänen) durchaus unversehrt, Packmaterial und die äussere Umhüllung der benachbarten Feuerwerkskörper war etwas stärker geschwärzt, als dies beim ersten Versuch der Fall war. Das Paket mit Prachtfontänen war an einer Seite aufgerissen, die Fontänen selbst intakt!

Beim dritten Versuch beabsichtigte ich die Kiste auseinander zu sprengen, um die Wirkung des Druckes der Explosionsgase und der sich entwickelnden Hitze auf das Feuerwerk zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde ein grösserer Kanonenschlag in die Mitte der Kiste gebracht, mit der Zündschnur versehen und die Kiste genau wie bei den anderen Versuchen hergerichtet und gut zugenagelt.

Wie nicht anders zu erwarten war, ist die Kiste unter starkem Knall in viele Stücke zersprungen, welche in einem Umkreis von etwa 6 m samt dem Inhalt der Kiste umhergeschleudert worden sind. Ein Teil des Packmaterials ist in Brand geraten, die zerstreut umherliegenden Feuerwerkskörper waren zum Teil ganz unversehrt geblieben und nur ihr Einwickelpapier geschwärzt, bei einem anderen Teil war die Verpackung aufgerissen, aber nicht ein Gegenstand hatte sich entzündet, wobei noch hervorzuheben ist, dass Raketen, ein weiterer Kanonenschlag und ein grosses Feuerrad nur in ganz dünnes Papier eingewickelt, sich ebenfalls in der Kiste befunden haben.

Der Spielwarenparagraph der Polizeiverordnung vom 19. Oktober 1893 betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen.

Der § 26, Absatz 1 der Abteilung IV der im Anhang aufgenommenen Polizeiverordnung, die in den Bundesstaaten teils als Polizeiverordnung, teils als Ministerialverfügung seit 1. April 1894 in Kraft getreten ist, lautet: „Die Abgabe von Sprengstoffen an Personen, von welchen ein Missbrauch derselben zu befürchten ist, insbesondere an Personen unter 16 Jahren ist verboten. Auf Spielwaren, welche ganz geringe Mengen von Sprengstoffen enthalten, findet diese Vorschrift keine Anwendung."

Wie den Interessenten, Kaufleuten, Drogisten und Pyrotechnikern (Fabrikanten) zur Genüge bekannt sein dürfte, hat dieser Paragraph von den beteiligten Behörden und ihren Sachverständigen die widersprechendste Auslegung erfahren, woraus zu folgern ist, dass man in den Handelskreisen eigentlich nicht recht weiss, wie man mit dem Spielwarenparagraphen daran ist. Dies beweisen die zu Gunsten wie auch schon zu Ungunsten der Feuerwerksverkäufer ausgefallenen gerichtlichen Entscheidungen einerseits, andrerseits aber auch eine Reihe dem Verfasser des Buches vorgelegter Briefe von Verkäufern aus allen Teilen des Reiches, sowie diesbezügliche Anfragen von Behörden. Da nun meines Wissens weder Gutachten von Sachverständigen veröffentlicht sind, noch eine sonstige Arbeit über diesen Punkt der Oeffentlichkeit übergeben ist (wenigstens konnte ich nichts derartiges in der einschlägigen Litteratur auffinden), so glaube ich den Behörden wie den Verkäufern, sowie meinen speziellen Kollegen, den chemischen Experten, einen Dienst durch die Aufwerfung und Besprechung dieser Frage zu erweisen.

Unter den Pyrotechnikern (als Fabrikanten) und den mit dem Verkauf von Feuerwerk sich befassenden Personen hat sich die Ueberzeugung ganz

allgemein befestigt, dass sämtliches Salon- und Kleinfeuerwerk, sowie die sogenannten Scherzartikel [1]), insbesondere auch Schwärmer und Frösche kleineren Kalibers, im Sinne der Verordnung als Spielwaren anzusehen sind, weil diese Körper nur ganz geringe Mengen Sprengstoffes enthalten. Diese feste Annahme wird beispielsweise auch durch die Wirkung bestätigt, welche der für den Verkauf von Sprengstoffen etc. ein weitergehendes Zugeständnis als das frühere Sprengstoffgesetz machende Spielwarenparagraph auf die Interessenten ausgeübt hat, denn der Nachsatz einer Preisliste einer bedeutenden norddeutschen pyrotechnischen Fabrik lautete: „Wichtig! Das bisherige Verbot des Verkaufes von Feuerwerkskörpern an Minderjährige ist aufgehoben! Siehe Reichsanzeiger 28. April 1893. Reichsgesetz vom 19. Oktober 1893, betreffend den Verkehr mit Sprengstoffen § 26. Dem Verkauf von Salon- und sonstigem kleinen Feuerwerk stehen demnach keinerlei Schwierigkeiten mehr entgegen!"

Den Sachverständigen und die Behörden dürften nun bei der Beurteilung dieser Frage zwei Gesichtspunkte interessieren, und zwar:

1. Welche Feuerwerkskörper sind als Spielwaren aufzufassen? und

2. Wie verhält sich die Abgabe des Feuerwerks an Kinder zum § 367 Ziffer 8 des Strafgesetzbuches des Deutschen Reiches (Verbot des Abbrennens von Feuerwerk an bewohnten oder von Menschen besuchten Orten ohne polizeiliche Erlaubnis?

Zu 1. Was nun den Hauptpunkt betrifft, so teile ich die Auffassung der Kaufleute und Fabrikanten von Feuerwerk nicht ganz, in Anbetracht des Umstandes, dass sich unter Salonfeuerwerk nicht lauter Feuerwerk befindet, welches ganz geringe Mengen Sprengstoffes enthält, vielmehr sind unter diesem „Salonfeuerwerk" ganz respektable, verhältnismässig grosse Feuerwerkseffektstücke, wie aus Brändern zusammengesetzte Palmbäume, Sonnen, Stab-Umläufer, Triangelfeuerräder, Raketen, Tourbillons, Kanonenschläge und andere Artikel mehr anzutreffen, die zwar kleineren Kalibers als die ihnen entsprechenden Fabrikate für die Feuerwerksschaustücke, aber doch viel zu gross sind, als dass ihnen der Sachverständige bezüglich ihres Verkaufes den Schutz des Spielwarenparagraphen zubilligen könnte. Dies werden die Fabrikanten von Feuerwerksartikeln wohl zugeben, wenn auch der Sachverständige einräumen muss, dass unter diesem grösseren Salonfeuerwerk, aber selbst auch unter dem grossen Feuerwerk Artikel sich befinden, die in technischer Hinsicht als sprengstoffhaltig nicht zu betrachten sind. Trotzdem muss dem Sachverständigen und den Interessenten eine technische Unterscheidung dieser Artikel gleichgültig sein, da die Verordnung Feuerwerkskörper schlechtweg zu den Sprengstoffen zählt und nur die Ausnahme des Absatz 1 von § 26 macht.

Als Spielwaren im Sinne des § 26 ist meines Erachtens nach in technischer Hinsicht nur dasjenige Salonfeuerwerk, sowie das sonstige Kleinfeuerwerk zu betrachten, welches nur ganz geringe Mengen Sprengstoffes enthält. Diese Auffassung ist damit zu begründen, dass die meisten dieser Körper gar keinen

[1]) Unter Scherzartikeln versteht man in der pyrotechnischen Praxis die Knallbonbons, sogenanntes Schiesspapier mit Zeichnungen, Luftballons mit Knall oder funkensprühenden Versetzungen, Meteorpapiere, Blitzähren, Lotoswunderblumen, Zuckerkreisel, Konfettibomben etc., überhaupt alle die zahlreichen kleinen Spielereien mit Beigabe pyrotechnischer Effekte.

Sprengstoff, sondern schwächer wirkende Gemische von Salpeter, Schwefel und Kohle enthalten, als wie sie für die Zusammensetzung des Mehlpulvers zu treffen (siehe die Fundamentalsätze der Feuerwerkerei S. 15 und f.), mit oder ohne Beimischungen von Metallspänen (Kupfer, Messing, Eisen, Aluminium etc.), Goldsand, grober Kohle u. s. w., Körper, welche nur geeignet sind, die Unähnlichkeit dieser Feuerwerkssätze mit Pulvern und Sprengstoffen zu vergrössern und die Wirkung der Sätze noch harmloser zu gestalten und dass sie nur eine geringe Menge dieser Sätze enthalten. Eine Anzahl der kleinen Feuerwerksartikel enthält behufs Hervorbringung des Knalls Mehl- oder Kornpulver, doch sind aber die Mengen des letzteren so gering, dass sie selbst in der Hand von jungen Leuten unter 16 Jahren, ihre bestimmungsgemässe Verwendung vorausgesetzt, irgend einen Schaden nicht verursachen können.

Als besonders gangbare Artikel mit Knall sind kleine Schwärmer (die bekannte Normalsorte und die kleineren, sowie die ihnen ähnlichen Variationen wie Mitrailleusen, Handschlangen, die eine kleine Stossladung haben, Frösche und die chinesischen Crackers [1]) (sogenannten fire-crackers) herauszugreifen. Betrachten wir einmal deren Pulvermenge und Satzmenge. Nach den Ermittelungen unseres Laboratoriums ergaben sich folgende Satzgewichte [2]) etc.

Art und Menge des untersuchten Feuerwerks	Gesamtgewicht in Gramm	Hiervon entfallen auf		1 Stück enthält sonach an Satz einschl. Knallsatz in Gramm
		Anfertigungsmaterial wie Papier, Pappdeckel, Schnur, Leim, Besatz Thon etc. in g	das Satzgemenge in Gramm	
12 Dutzend Salonschwärmer	232	160	72	0,5
1 „ kleine Schwärmer . . .	57,5	43,5	14	1,16
1 „ mittelgrosse Schwärmer .	91	74	17	1,4
1 „ grosse Schwärmer . . .	140	117	23	1,8
1 „ Salonfrösche	45	35,5	9,5	0,8
1 „ mittelgrosse Frösche . .	64	49	15	1,25
1 „ grosse Frösche	105	79	24	2,0
Lady Crackers eine Schnur mit 70 Stück	12,5	11,3	1,2	0,016
Mittelgrosse Crackers (Nr. 1 Goldchop fire Crackers) eine Schnur mit 72 Stück	98	83,6	14,4	0,2
Grosse Crackers (Gest golden Dragun fire Crackers) eine Schnur mit 20 Stück	314	279	35	1,75 im Mittel (1,5—2)

[1]) Crackers sind in grossen Mengen von China importierte Feuerwerkskörper, die durchweg aus sehr dünnem, ungeleimtem, gewöhnlichem Papier gewickelte, im Vergleich zum Kaliber dicke Hülsen darstellen, in deren Mitte eine Lage Pulversatz sich befindet, die nach beiden Seiten zu durch Besatzmittel (Eisenocker, Pfeifenerden etc.) verdämmt ist. Je nach der Grösse der Crackers ist die darin enthaltene Pulvermenge verschieden gross (siehe obige Tabelle). Das Pulver selbst ist nur ein roh und wenig sorgfältig gemischter Mehlpulversatz, der nach unseren Untersuchungen aus 63 Teilen Kalisalpeter, 18 Teilen Schwefel und 18 Teilen Kohle besteht. Die einzelnen Hülsen sind in der, in ebenderselben Tabelle angegebenen Zahl mittels Zündfäden aneinander gereiht.

[2]) Diese Satzgewichte bilden einen Teil der mit einer grossen Anzahl von

Zur vorstehenden Aufstellung ist folgendes zu bemerken: Bis auf die grösseren Crackers sind die Satzmengen hinsichtlich ihrer Wirkung als ganz geringe Mengen Sprengstoffes sicherlich anzusehen, eine scharfe Trennung von Kleinfeuerwerk und gewöhnlichem Feuerwerk vermag man nicht anzugeben, doch ist so viel sicher, dass beispielsweise ein einzelner Cracker grössten Kalibers noch zum Kleinfeuerwerk gehört, die ganze Schnur von 20 Stück auf einmal benützt, wie es bei den Lady-Crackers die Regel bildet (Abbrennen der ganzen Schnur auf einmal), einen Feuerwerkskörper darstellt, der gewiss nicht mehr als Spielware im Sinne des Gesetzes gelten kann, und zwar auch hinsichtlich der Ungefährlichkeit nicht. Eine eigentümliche Ausnahme bezw. Sonderstellung wird aber nun diesen Crackers in § 35 Absatz 1 der Bekanntmachung betr. die Vorschriften über Auswandererschiffe vom 14. März 1898 eingeräumt, welcher lautet:

Anhang D.

Verzeichnis der explosiven, feuergefährlichen und ätzenden Stoffe, deren Mitnahme auf einem Auswandererschiff überhaupt oder unter Deck verboten ist.

1. Schiess- und Sprengpulver; Nitroglycerin (Sprengöl) und Nitroglycerin enthaltende Präparate, insbesondere Dynamit; Nitrocellulose, insbesondere Schiessbaumwolle; pikrinsaure Salze und explosive Gemische, welche chlorsaure und pikrinsaure Salze enthalten; flüssiges Acetylen, Knallquecksilber, Knallsilber, Knallgold und die damit hergestellten Präparate; Pulvermunition mit Ausnahme der Metallpatronen; Patronen aus Dynamit oder anderen Nitroglycerin enthaltenden Präparaten; **Feuerwerkskörper**, einschliesslich der bengalischen Streichhölzer und Schellackpräparate (Flammenbücher, Salonkerzen, Fackeln, Belustigungshölzchen, Leuchtstangen u. dergl.), **jedoch mit Ausnahme chinesischer Fire-Crackers**; Zündungen mit Ausnahme der Sicherheitszünder, der Zündhütchen, der Zündspiegel und der in der Armee vorgeschriebenen nicht sprengkräftigen Zündungen.

Von den Vorschriften sei, weil noch Interesse bietend, der Absatz 4 des § 35 genannt. Absatz 2 und 3 betreffen das Verbot der Mitnahme im obigen Sinne von Aethern, Gasoline und anderen leicht entzündlichen Flüssigkeiten, starker Salpetersäure. Absatz 4 Schwefel, Salpeter und Salzsäure; Raketen, Fackelfeuer und Sternsignale der kaiserlichen Marine und der kaiserlichen Schutztruppen; Zündwurst und Bikfordsche Zündschnur der kaiserlichen Schutztruppen.

Nach Anhang E. dürfen und müssen jedoch die zu den Rettungsgerätschaften gehörenden Blaulichter, Raketen und die Munition für das Geschütz vorhanden sein.

Nach dem Wortlaut dieser Bekanntmachung müssen wir bezüglich der die Fire-Cracker betreffenden Vorschriften alle Sorten derselben einbeziehen, können aber dann nicht verstehen, weshalb die grösseren Sorten eine Ausnahme vom übrigen Feuerwerk bilden sollen oder das übrige ähnliche Feuerwerk ihnen in dieser Hinsicht nicht gleichgestellt ist, oder sollten nur die Lady-Crackers, das sind die ganzen kleinen, welche so harmlos wie Amorces-Zündbänder sind, gemeint sein?

Feuerwerkskörpern zum Zwecke der Beurteilung der Satzmenge betreffend den Bahnversand und das Vorrätighalten von Feuerwerk in Läden (vergl. S. 227) erhaltenen Untersuchungsresultate.

Nicht unerwähnt soll gelassen werden, dass die Kaufleute aus Geschäftsrücksichten ferner auch Feuerwerkskörper grösseren Kalibers im Betretungsfall hinsichtlich des Verkaufes zu den Spielwaren rechnen und die Fabrikanten teilweise grosse Neigung haben, dies Verfahren durch die Bezeichnung „Salonfeuerwerk" zu decken. Bei solchen Vorkommnissen, deren Beurteilung nur von Fall zu Fall möglich ist, sollte stets ein Sachverständiger zugezogen werden. Vorteilhafter für die Beurteilung der Zugehörigkeit einer gewissen Gattung von Feuerwerkskörpern wäre es und jeder Zweifel wäre ausgeschlossen, wenn im § 26 der Verordnung vom 19. Oktober 1893 die Satz- bezw. Pulvermenge des als Spielwaren geltenden Klein- und Salonfeuerwerks normiert wäre.

In Konsequenz des sogenannten Spielwarenparagraphen kommen wir nun zum Punkt 2: „Wie verhält sich die Abgabe des Feuerwerks an Kinder zum § 367, Ziffer 8 des Strafgesetzbuches des Deutschen Reiches?"

Ziffer 8 des § 367 lautet: „Mit Geldstrafe bis zu 150 Mk. oder mit Haft wird bestraft: 8. Wer ohne polizeiliche Erlaubnis an bewohnten oder von Menschen besuchten Orten Selbstgeschosse, Schlageisen oder Fussangeln legt, oder an solchen Orten mit Feuergewehr oder anderen Schiesswerkzeugen schiesst oder Feuerwerkskörper abbrennt." Dieses Verbot wurde erst nachträglich in das Gesetz aufgenommen und zwar wie die Motive (Reichstagsverhandlungen 1875/76, Anlagenband S. 179) besagen, weil „mit dem Schiessen das Abbrennen von Feuerwerk in Betreff der Gefährlichkeit und Belästigung des Publikums auf gleicher Linie stehe".

Die Ziffer 8 des § 367 spricht also nur von Feuerwerk. Man müsste daher allerdings auf den ersten Blick sagen, Feuerwerk ist Feuerwerk, einen Unterschied zwischen gewöhnlichem Feuerwerk, Klein- und Salonfeuerwerk macht die gesetzliche Bestimmung nicht und zwar ebensowenig wie dieser Unterschied in den Verkehrsbestimmungen oder den Bestimmungen betr. das Verbot des Verladens solcher Körper auf Auswandererschiffen (siehe S. 225), die Crackers ausgenommen, oder in der Polizeiverordnung vom 19. Oktober 1893, abgesehen vielleicht von § 26 im allgemeinen gemacht wird; allein eine Betrachtung der Motive zu dieser Ziffer 8 des § 367 weist doch auf eine andere Beurteilung des kleinen Salonfeuerwerkes und Kleinfeuerwerkes hin. Nach den oben schon erwähnten Motiven, deren Quelle ebenda angegeben ist, ist verlangt, dass das Abbrennen von Feuerwerk oder von Feuerwerkskörpern in Betreff der Gefährlichkeit und der Belästigung des Publikums auf gleicher Linie stehe. Wenn von dem Kleinfeuerwerk aller Art der bestimmungsgemässe Gebrauch gemacht wird, so ist eine Gefahr beim Abbrennen solcher Körper ausgeschlossen, und man könnte nur noch von einer Belästigung des Publikums infolge des beim Abbrennen auftretenden Pulvergeruches und des etwaigen damit verbundenen Knalles reden. Bekanntlich aber ist einerseits der Knall des Kleinfeuerwerks nur schwach, der Geruch nur unbedeutend und nicht belästigend, weil es sich doch nur um kleine Mengen handelt, und ausserdem darf man wohl behaupten, dass das Publikum im allgemeinen an derartige Unterhaltungen der Jugend gewöhnt ist. Mit dem Schiessen ist das Abbrennen von kleinen Salon- und anderen Feuerwerkskörpern nicht zu vergleichen; dort weiss das Publikum überdies nicht, was ihm passieren kann, es kann Vorkommnisse aller Art nicht voraussehen und etwaige Folgen nicht bemessen; hier dagegen weiss

es, dass nichts passieren kann, weil es die Wirkung des als Spielzeug erhältlichen Kleinfeuerwerks kennt. Das Feuersprühen all der vielerlei Arten von Brändern, Funkenspieler etc. steht gewiss nicht auf gleicher Linie mit dem Schiessen, ebensowenig das Schiessen mit Amorces aus Kinderpistolen; wesentlich anders ist ja bekanntlich der Knall des Kleinfeuerwerkes nicht.

Verf. des Werkes glaubt daher, dass auf das Abbrennen von Kleinfeuerwerk im Freien an von Menschen besuchten Orten und begangenen Wegen die Bestimmung der Ziffer 8 des § 367 des Strafgesetzbuches für das Deutsche Reich keine Anwendung finden kann. Gegen weitergehende ortspolizeiliche Bestimmungen, die etwa da und dort existieren können und die das Abbrennen von solchem Feuerwerk verbieten, ist natürlich nichts zu sagen, es ist dies in jedem einzelnen Fall eine Sache für sich, wie auch das Verbot des Abbrennens von Feuerwerkskörpern im Walde, für welche fahrlässige Handlungen ja andere Gesetzesparagraphen in Betracht kommen.

Das Vorrätighalten von Feuerwerkskörpern in den Kaufläden.

Der erste Absatz des § 29 V der Polizeiverordnung vom 19. Oktober 1893 lautet: „Wer mit Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter, Feuerwerkskörpern und Zündplättchen — Amorces — (§ 2 Ziffer 5) Handel treibt, darf:

1. im Kaufladen nicht mehr als $2^1/_2$ kg,
2. im Hause ausserdem nicht mehr als 10 kg

vorrätig halten.

Auf Nachweis eines besonderen Bedürfnisses kann die Erhöhung des Vorrats unter 2. zeitweilig bis auf 15 kg gestattet werden.

Was die im Paragraphen über die im Kaufladen und im Hause vorrätig gehaltene Menge an Feuerwerkskörpern anlangt, so bin ich der Ansicht, dass das Feuerwerk bei den Visitationen in den Kaufläden nicht einfach, wie das häufig vorkommt, als solches abgewogen wird, sondern dass man das ungefähre Gewicht des in den Feuerwerksstücken enthaltenen Satzes in Rechnung nimmt, nicht aber die den Satz umgebenden Hülsen und das sonstige Holz- und Papierwerk, welche sehr häufig das Hauptgewicht ausmachen, denn letzteres Material zählt die Polizeiverordnung vom 19. Oktober 1893 sicherlich nicht zu den „Sprengstoffen". Unzweideutig drücken sich bei einer ähnlichen Bestimmung über die zulässigen Mengen für den Versand die Eisenbahnverkehrsbestimmungen aus, welche nicht nur das zulässige Gewicht des „Satzgemenges", sondern auch das des gekörnten Pulvers (Knallversetzung) normieren (siehe Seite 215 Absatz 2).

Nach den Feststellungen des Verfassers ist auf Grund vorgenommener Wägung des Satzes einer grossen Anzahl von Feuerwerksstücken aller Art im Durchschnitt in 4 kg Feuerwerkskörpern 1 kg Satz enthalten, eine Zahl, die, wenn sie als Norm zu Grunde gelegt wird und bei den Ermittelungen über den Bestand der Vorräte in den Läden und Lagerräumen durch die Polizeiorgane in Rechnung genommen wird, den Ansprüchen der Verordnung in jeder Hinsicht gerecht wird.

Die bei der Herstellung und Verarbeitung der Explosivstoffe und Feuerwerkssätze zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln.

In erster Linie wäre es Aufgabe, die Anlage von pyrotechnischen Fabriken zu besprechen, doch kann dies hier wohl deshalb unterlassen werden, weil die Errichtung solcher doch von der Erfüllung jeweils von den Behörden erlassenen Spezialvorschriften und -Anordnungen, sowie von den Vorschriften der Berufsgenossenschaften abhängig gemacht wird[1]). Hier können nur ganz allgemein gehaltene Anhaltspunkte gegeben werden. In erster Linie ist es selbstverständlich, dass grössere Feuerwerksarbeiten nicht in einem bewohnten Hause, oder gar in Holzschuppen oder Scheunen und dergl. Gebäude, und auch kleinere Arbeit nur in einem isoliert liegenden Gebäude (z. B. Gartenhäuschen etc.) vorgenommen werden. Ein solches kleines Laboratorium sollte übrigens mindestens drei Abteilungen mit feuersicheren Wänden haben. Für kleinere pyrotechnische Geschäfte eignen sich einige isoliert aufgestellte, ausrangierte, zwei Abteilungen besitzende Eisenbahnwagen, die für billiges Geld zu haben sind, aufs beste. Was letzteren Punkt betrifft, so sei beispielsweise erwähnt, dass eine sehr bedeutende pyrotechnische Fabrik solche Waggons bis vor kurzem neben einer Anzahl solider Gebäude lange Zeit bis zum erfolgten Ausbau der Fabrik mit Vorliebe benutzt hat; in diesen Räumen wurden sowohl Sätze hergestellt, als auch die für das Kleinfeuerwerk bestimmten Hülsen geladen, teils dienten sie auch als Aufbewahrungsraum für die fertigen Sachen. Richtet man sich einige Häuschen ein, so sind diejenigen, welche als eigentliche Laborierräume dienen, sehr leicht zu bauen, mit hohen Fenstern und mit mindestens zwei Ausgängen zu versehen, damit möglicherweise vorkommenden Explosionen nur ein geringer Widerstand entgegengesetzt wird und sie bei eintretenden Bränden rasch verlassen werden können.

Das Schlagen der Raketen wird in vielen Fabriken in freien Schuppen mit leichtem Dach und ohne Seitenwände besorgt. Den Holzbestandteilen solcher Häuschen gibt man durch Anstreichen mit Wasserglaslösung eine gewisse Feuersicherheit. Grössere Fabriken haben für alle diese Zwecke isolierte, leicht gebaute, mit Dampf- oder Heissluftvorrichtungen heizbare Einzelgebäude und sind auch teilweise mit elektrischer Beleuchtung versehen. Der kleine Feuerwerker benützt die Abendzeit, wo er Licht braucht, nur zu vorbereitenden Arbeiten, wie Anfertigen der Hülsen, Gestelle etc., und arbeitet mit den Sätzen nur bei Tag. Bezüglich der elektrischen Beleuchtung ist zu bemerken, dass für die Einrichtung solcher bestimmte Regeln Geltung haben. Beispielsweise müssen die elektrischen Glühlampen mit einer starken Glasglocke vom Innenraum des zu beleuchtenden Raumes vollkommen abgeschlossen sein, die Glasglocken dienen dazu, die Glühlampenbirnen vor dem Zerbrechen durch Unachtsamkeit u. s. w. zu schützen und die Erwärmung fernzuhalten. Die Leitungsdrähte müssen gut isoliert sein und werden im Innern der Räume entweder getrennt den Birnen zugeführt, um Funkenbildung durch Kurzschlüsse zu vermeiden oder man führt sie zusammen von aussen her den an den Wänden angebrachten, durch die Glasglocken geschützten Birnen zu, so dass sie gar nicht im Raum selbst sind.

---

[1]) Siehe S. 241.

Stromausschalter etc. dürfen innen in dem Raum nicht angebracht sein. Was den gelegentlichen Feuerwerksdilettanten betrifft, so kann dieser die Hülsen in dazu geeigneten Räumen des Hauses machen, das Fertigmachen sollte aber im Freien, Hof, Gartenhäuschen etc. geschehen. Es sollte nun eigentlich so selbstverständlich erscheinen, dass man Räume, in denen man mit den Satzmischungen arbeitet, oder wo man die Hülsen ladet und ähnliche Arbeiten verrichtet, also Räume, die häufig mit feinem Pulverstaub ganz erfüllt sind, nicht mit Licht betritt, dass man hier gar nichts davon zu reden braucht; doch ist es eine alte Erfahrung, dass viele bei längerer Angewöhnung an derartige Arbeiten gleichgültig werden und glauben, es könne ihnen gar nichts mehr passieren. Man achte daher strenge darauf, dass solche Räume nicht mit Licht oder mit der brennenden Zigarre betreten werden, auch sollte die heisse Leimpfanne oder Kachel nicht an diese Arbeitsplätze gebracht werden, weil häufig glühender Russ vom Erhitzen her an der unteren Aussenseite oder an den noch heissen Füssen hängt etc.; mit eben ausgebrannten Hülsen, mit denen man Versuche angestellt hat, sollen solche Räume auch nicht betreten werden, da die Hülsen im Innern häufig noch sehr lange fortglimmen. Man mache solche Versuche im Freien für sich, und trage auch nicht die noch heissen Tiegel etc. in den Arbeitsraum zurück. Den Arbeitsraum betrete man nur mit Filzschuhen, damit auf dem Boden zerstreuter Feuerwerks- und Pulversatz durch Reibung an den Stiefeln nicht zur Explosion gelangen kann. Grössere Vorräte Schiesspulver bewahre man in der üblichen Verpackung in einem besonderen isolierten Häuschen auf, kleinere Mengen verbringe man am besten in geeigneter Verpackung in einen Dachraum und nicht, wie es ab und zu üblich ist, in den Keller. Die chemischen Hilfsmaterialien sollen sich ebenfalls in einem besonderen Raum befinden, man lasse sie nicht in Papiersäcken herumstehen und verstauben, sondern verbringe sie alle in gut verschliessbare Glasgefässe und schütze diese noch durch sogenannte Staubdeckel vor dem Verstauben. Beim chlorsauren Kali ist es besonders wichtig, dass dasselbe vor Staub gut geschützt wird. Man sorge ferner dafür, dass die Regale, wo die Gefässe stehen, nicht von der Sonne beschienen werden.

Buntfeuersätze, Lichter, Lanzen, Sterne, Leuchtkugeln, Cylinderflammen muss man ebenfalls vor der Einwirkung des Lichtes schützen, damit möglicherweise eintretende Zersetzungen vermieden werden; auch darf man solche Sätze nicht in Räumen anfertigen, wo sich fertige Feuerwerkskörper, Pulver u. dergl. befinden, oder wo man Hülsen ladet.

Wie man das Laden der Feuerwerkssätze besorgt, darauf ist S. 238—239 und S. 243 hingewiesen worden, und es sei ausdrücklich bemerkt, dass man eiserne Werkzeuge vermeiden soll. Auch soll man nur so viel Feuerwerkssatz neben sich stellen, als man gerade zum Laden von 1—2 Hülsen etc. bedarf und soll die geladenen Hülsen sofort wieder entfernen. Es soll nun hier nochmals hervorgehoben werden, dass es erste Pflicht des mit der Feuerwerkerei sich Beschäftigenden, sei es nun ein angehender Berufspyrotechniker oder ein Dilettant, ist, sich mit den Eigenschaften der zu verarbeitenden Körper bekannt zu machen, und so den vielfachen Gefahren auszuweichen. Nur genaue Kenntnis der zu verarbeitenden Körper und ihrer Eigenschaften, Pflichtgefühl, Rücksichtnahme gegen die Mitarbeitenden und peinliche Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln machen die Herstellung von Feuerwerkskörpern nahezu vollständig gefahrlos. Wie ich S. 11 schon er-

wähnt habe, wäre es zweckmässig, wenn die Konzessionserteilung zur Errichtung pyrotechnischer Fabriken oder Werkstätten, von dem Nachweis der erforderlichen Kenntnisse abhängig gemacht würde. Bis jetzt hat nur ein verschwindend kleiner Teil der mit pyrotechnischen Arbeiten berufsmässig sich Beschäftigenden diejenigen Kenntnisse, welche erforderlich sind, um z. B. nur dem § 19 der Unfallverhütungsvorschriften für Betriebe zur Herstellung von Feuerwerkskörpern (siehe S. 243) gerecht zu werden, ein Paragraph der mehr Kenntnisse vom Feuerwerker voraussetzt, als er wirklich hat.

Was für unglaubliche Unvorsichtigkeiten passieren können, soll folgender Fall, den Verfasser seiner Zeit als Sachverständiger zu begutachten hatte, zeigen: Ein Arbeiter wollte einigen anderen die Wirkung eines Brennglases (Sammellinse) zeigen; anstatt nun aus dem Arbeitsraum, in dem er mit Satzmischen beschäftigt war, herauszugehen und das Experiment im Freien zu machen, richtete er das Brennglas in dem mit Mehlpulverstaub etc. durchschwängerten Satzmischraum auf eine kleine Partie Mehlpulver. Die Folge war eine Explosion, bei welcher der Unvorsichtige ums Leben kam und zwei Arbeitsgenossen mehr oder weniger schwer verletzt worden sind, und das Häuschen schwer beschädigt worden ist. Es war hier keine Unachtsamkeit, denn der Betreffende hatte die Wirkungen des Brennglases gekannt, aber nicht berücksichtigt, dass die kleine mittels des Brennglases entzündete Menge Mehlpulvers die Explosion des in der Luft schwebenden Pulverstaubes veranlassen kann. Mangel an Sachkenntnis hat z. B. auch dazu geführt, dass, als in unverantwortlichster Weise als Hinterlassenschaft angefallene Satzmischungen verauktioniert worden sind, von Feuerwerkern solche erworben worden sind, von deren Zusammensetzung die Käufer keine Ahnung hatten und mangels Kenntnisse auch nicht in der Lage waren, sich von der Natur dieser Stoffe zu überzeugen. Das Resultat liess an Promptheit nichts zu wünschen übrig, es ereignete sich bald darauf in den Werkstätten des einen Pyrotechnikers eine Explosion, bei der mehrere Menschen verunglückten.

Als weiteres Beispiel für die Notwendigkeit des Nachweises von Vorkenntnissen und der Konzessionspflicht ist anzuführen, dass eine Feuerwerkerswitwe mit einigen Arbeitern (ein ausrangierter Eisenbahnwagen ist das alleinige Laboratorium) Feuerwerkspraxis ausübt, einer Frau, der die im § 19 der Unfallverhütungsvorschriften verlangten Kenntnisse durchaus abgehen.

Obgleich sowohl bei den einzelnen Hilfsmaterialien, als auch bei den in Betracht kommenden Explosivkörpern und Feuerwerkssätzen schon auf die Vorsichtsmassregeln zur Verhütung von Gefahren hingewiesen worden ist, so sei über die hauptsächlichsten Stoffe folgendes hier noch zusammengefasst, wobei, was die Grossfabrikation betrifft, als Unterlage die von einem der bedeutendsten Sprengstofftechniker, Guttmann [1]), geschilderten Gefahren des Grossfabrikationsbetriebs der Sprengstoffe gedient haben.

Schiesspulver und ähnliche Satzmischungen.

Die Sicherheit bei der Fabrikation und Aufbewahrung dieser Körper wird theilweise garantiert durch möglichste Reinheit der Rohmaterialien. Als solche kommen hauptsächlich Kali-, Natron-, Ammonsalpeter etc.

---

[1]) Dinglers polytech. Journal 284, S. 80.

in Betracht. Die bedenklichste Verunreinigung dieser Präparate ist die mit Chlorverbindungen, und zwar weil sich aus denselben mit dem Salpeter der sehr leicht explosible Chlorstickstoff bilden kann, ein Körper, der schon bei der geringsten Erschütterung explodiert und natürlich dann die Explosion der ganzen Pulvermasse bewirkt. So soll man auch vermeiden, dass Pulver oder Salpeter mit Löthstellen in Berührung kommen, da Weber einen Fall beobachtet hat, dass salpetersaures Zinn gebildet worden ist, welches schon Explosionen verursacht hat.

Auf die Gefahren bezüglich der Selbstentzündung der Holzkoklen ist hingewiesen worden. Noch ist zu erwähnen, dass schon beim Zerbrechen von Holzkohle durch Absorption feuchter Luft seitens des inneren Kerns der betreffenden Kohle die Wärme sich so gesteigert hat, dass Selbstentzündung erfolgt ist.

Schwefel für sich behandelt und gemahlen bietet keine Gefahren. immerhin aber finden Brände in Schwefelmühlen statt, die hauptsächlich auf die elektrischen Eigenschaften des Schwefels zurückzuführen sind, und denen nach Guttmann dadurch vorgebeugt werden kann, dass man die Schwefelmühlen durch Kupferdrähte mit der Erde in leitende Verbindung setzt, um die Elektrizität abzuleiten. Auch der Schwefelstaub sollte durch geeignete Ventilation entfernt werden. Der Schwefel muss säurefrei sein, Schwefelblumen sind nicht zu verwenden (vergl. die Unfallverhütungsvorschriften S. 243 § 19).

Bei der Schwarzpulverfabrikation ist eine der Hauptgefahren die mögliche Entzündung des Pulverstaubes, welcher in den Stampfmühlen, wo solche noch benützt werden, erzeugt wird, insbesondere wenn vernachlässigt wird, dass man die Pulverkuchen mit Wasser besprengt. Eine von abspringenden Funken häufig erzeugte, durch hineingeratene metallene Verunreinigungen, oder durch Reibung erzeugte Hitze bewirken hier Explosionen, die gerade in diesen Werken am häufigsten vorkommen.

Auch in den Kollermühlen, in Mengtrommeln, kommen Entzündungen und Explosionen vor, infolge von starker Reibung, die häufig durch fehlerhafte Konstruktion der Mühlen, wodurch Metallteile mit Metallteilen in Berührung kommen, veranlasst wird. Mengtrommeln mit Bronzekugeln bieten die Gefahr der Ueberhitzung bei zu starkem Betrieb. Bei der Pulverfabrikation können die elektrischen Eigenschaften des Schwefels ebenfalls gefährlich werden, und es sind schon solche Explosionen vorgekommen. Guttmann, der empfohlen hat, die Kollermühlen mit der Erde leitend zu verbinden, wie dies für die Schwefelmühlen vorgeschlagen worden ist, glaubt eine Vermeidung der Explosionen nachweisen zu können bei solchen Werken, welche diese Einrichtung getroffen haben. In den Kollermühlen können noch Explosionen auftreten beim plötzlichen Stillstand oder Wiederingangsetzen der Maschinen, weil dadurch Schwingungen hervorgerufen werden. Die Pulverkuchen sollten nur in nassem Zustande abgehoben und die Verwendung vcn Metallinstrumenten hierbei vermieden werden. Auch beim Pressen der Pulverkuchen sind beim Herausnehmen derselben aus den Pressen, weil sie fest anhaften, Unglücksfälle vorgekommen; man vermeidet dieses Anhaften durch Zwischenlegen von Ebonitplatten, die aber ihrerseits wieder die Gefahr der Elektrizitätsansammlung bilden.

Nitrokörper.

a) Schiessbaumwolle, Collodiumwolle. Die Fabrikation dieser Körper ist weniger gefährlich als die des Schwarzpulvers, denn diese Präparate befinden sich während eines guten Teils ihrer Fabrikation in fliessendem Wasser, wo kaum etwas vorkommen kann. Während des Nitrierens ist eine Ueberhitzung des Nitriergemenges durch Einspritzen von Wasser zu vermeiden und die Baumwolle muss immer gut von der Säure bedeckt sein. Eine eigentümliche Erscheinung sind die Brände der Centrifugen, in welchen die mit Säure getränkte Schiessbaumwolle ausgeschleudert wird. Man sorge dafür, dass die mit Säure getränkte Wolle stets unter Säure oder rasch unter Wasser kommt, oder dass sie wenigstens gut bedeckt ist, weil es sonst vorkommt, dass sie leicht Feuchtigkeit aufnimmt, sich hierdurch erwärmt und sich dann zersetzt unter Entwickelung der sehr giftigen roten Dämpfe der Untersalpetersäure, wobei es bis zur Entzündung kommen kann. Feuchte Luft begünstigt das Zustandekommen dieser Erscheinungen; für die Arbeiter können diese Dämpfe so gefährlich werden, wie eine Explosion, weil dieselben ungeheuer giftig sind. Das Waschen der Schiesswolle ist dann wieder gefahrlos, das Pressen der Schiesswolle in Patronen, das Ausbohren derselben und andere damit verbundene Hantierungen sind wieder gefährlich. Die Pressformen und Stempel müssen genau zueinander passen, dass keine Reibung entsteht, die Patronen sind beim Bohren etc. mit Wasser zu besprengen bezw. sollen solche Arbeiten unter einem Wasserstrahl vorgenommen werden. Beim Trocknen der Schiesswolle, das bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden soll, besteht nun wieder die Gefahr, dass sich in den Trockenhäusern eine grosse Menge Schiesswollstaub ansammelt, der warm und gegen Reibung sehr empfindlich ist. Die Rohmaterialien, Baumwolle etc. müssen entsprechend vorbereitet sein, wie S. 138 u. f. geschildert ist.

b) Nitroglycerin und Dynamit. Auch diese Fabrikation ist nicht so gefährlich, als man glaubt, wenn sich solche Fabriken unter guter Leitung befinden. Auf die entsprechende Beschaffenheit der Rohmaterialien ist zunächst zu achten. Die Salpetersäure enthalte womöglich keine, anderenfalls höchstens bis zu 2 % Untersalpetersäure, beim Nitrieren ist zu beachten, dass die Temperatur stets nieder bleibt, 25° C. nicht übersteigt, was reguliert wird durch das zielbewusste und vorsichtige Einlaufenlassen des Glycerins in das Nitriergemisch. Das Glycerin soll rein sein, frei von Fettsäuren etc. Ein Glycerin mit mehr als 0,15 % organischer und anorganischer Verunreinigungen soll zur Nitroglycerinfabrikation nicht verwendet werden. Es sei infolgedessen auch frei von Zellgeweben. Zu verwendendes Glycerin prüft man durch eine Nitrierung im Kleinen und Messen der Ausbeute (vergl. S. 191—192).

Ausser der peinlichen Regulierung der einfliessenden Menge Glycerins in das Säuregemisch und der Temperatur beim Nitrieren ist noch zu beachten, dass kein Wasser in das Nitriergefäss geratet, da sonst die Temperatur gesteigert wird, so dass eine Explosion zu befürchten ist. Dies kann unter anderem vorkommen durch fehlerhafte Konstruktion der Nitrierapparate, die teilweise aus Blei bestehen, sie birgt Gefahren in sich, indem das Blei oft nicht rein ist und dann bald zerstört ist, so dass Löcher entstehen. Die Einwirkung feuchter Nitriergase auf die aus Blei bestehenden Gefässwandungen

ist besonders gross, und es sollte daher für gute Ableitung gesorgt sein, und das Zutreten von Luft, insbesondere aber feuchter Luft zu diesen Gasen im Nitriergefäss vermieden sein. Die Zersetzungen geben sich meist durch Entwickelung dickroter Dämpfe kund, so dass es in der Regel noch Zeit ist, Vorkehrungen für die Sicherheit der Arbeiter zu treffen. Den Ablasshahnen ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen, überhaupt müssen die Apparate alle sehr sauber gehalten werden. Bei der Scheidung des Nitroglycerins von den Säuren kann eine Zersetzung eintreten, wenn beide Schichten zu lange miteinander in Berührung bleiben. Bei der Herstellung der Dynamitpatronen liegen die Hauptgefahren im Patronieren, welches durch Pressen erfolgt; diese müssen so konstant arbeiten, dass jeder Schlag oder Reibung vermieden sind. Ein Gefrieren des Nitroglycerins und des Dynamits ist zu vermeiden, auch während der Fabrikation, denn das plötzliche Drehen eines Ablasshahnens, der gewöhnlich aus Ton besteht, um welchen herum Nitroglycerin angefroren ist, kann ebenso wie das gewaltsame Zerbrechen einer Patrone genügen, dass infolge der hierdurch hervorgerufenen Schwingungen eine Detonation eintritt. Auch durch Einwirkung der Sonnenstrahlen auf das Nitroglycerin können Explosionen oder Zersetzungen sich ereignen, fehlerhafte Fensterscheiben in den Gebäuden, die wie Sammellinsen wirken können, sind zu vermeiden (vergl. Entzündung des Pulvers mittels Brennglases, das auch eine Sammellinse ist, S. 230).

Die Abfälle der Fabrikationsgebäude, Filterschlamm, Kehricht sind vorsichtig zu verbrennen. Duprè empfiehlt diese Rückstände mit Petroleum zu übergiessen und dann erst zu verbrennen, vergl. S. 196. Verdorbenes Dynamit kann auch angezündet, anstatt abzubrennen, noch explodieren, nachdem es schon einige Zeit gebrannt hat. Guttmann ist der Ansicht, dass auch die Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit weniger Gefahr in sich birgt, als die Fabrikation des alten Schiesspulvers (Schwarzpulver), weil man es bei ersterer eben mehr in der Hand hat, den Gefahren zu begegnen, als bei letzterer. Bei der Erzeugung rauchloser Pulver kommen die bei der Schiessbaumwolle etc. geschilderten Gefahren in Betracht, ausserdem entstehen in den Walzen durch Reibung kleine Explosionen, wenn die mittels des Acetons etc. gelatinierte Schiesswolle noch Partikelchen ungelatinierter Schiesswolle enthält, auch ist zu beachten, dass z. B. Acetondämpfe mit Luft gemengt ein explosibles Gemenge bilden und dass schon Explosionen vorgekommen sind, es ist daher für eine gute Ventilation der Arbeitsräume Sorge zu tragen. Hier ist der Ort zu der Bemerkung, dass Petroläther-Gasoline-Benzin-Explosionen, wie sie häufig in den verschiedenen Gewerbebetrieben, auch in Benzinwaschereien, Handschuhwaschereien, auftreten, ebenfalls darauf beruhen, dass die Dämpfe dieser leichtflüchtigen Flüssigkeiten mit der Luft explosible Gemenge bilden, die sich bei Annäherung eines Lichtes entzünden.

Was nun die Feuerwerkskörper betrifft, so sind eingangs schon die Vorsichtsmassregeln hinsichtlich der Satzbereitung und des Ladens der Hülsen etc. besprochen worden, im übrigen kann auch noch der Abschnitt über die Gefahren der Schiesspulverfabrikation die nötige Direktive geben, da im Grossbetrieb der pyrotechnischen Fabriken ähnliche Gesichtspunkte wie bei der Schiesspulverfabrikation zur Geltung kommen.

Folgende Einzelheiten seien noch besprochen: Leuchtsätze aus Strontian-Barytsalpeter, Schwefel und Kaliumchlorat entzünden sich leicht

selbst, oft schon, wie Clarke beobachtet hat, nach wenigen Stunden, dies soll insbesondere der Fall sein, wenn die einzelnen Bestandteile vor dem Zusammenmischen scharf getrocknet sind und die Sätze offen an feuchtwarmen Orten herumstehen gelassen werden. Vor der Entzündung haben sich nach den Beobachtungen Clarks entzündliche, orangefarbene Gase entwickelt. Diese sind sicherlich durch Zersetzung der Nitrate und des Chlorates entstanden, infolge Einwirkung von Säuren im Schwefel. Eine solche Entzündung zu vermeiden, wenn man diese Sätze aus reinen Materialien herstellt. Es ist dies jedenfalls ein besseres Vorbeugungsmittel, als ein kleiner Zusatz von Schwefelantimon, wie ihn Clarke[1]) empfiehlt, oder wenn man, ähnlich wie man es zuweilen mit den Nitrocellulosen macht, eine kleine Menge Soda oder Kreide beimischt, um Säuren (Schwefelsäure), die als Verunreinigung im Schwefel oder in den anderen Ingredienzen vorhanden sind, Gelegenheit zu geben, sich mit der Soda zu sättigen (neutralisieren), um sie hierdurch gegenüber den Chloraten und Nitraten wirkungslos zu machen, ein Verfahren, das übrigens immerhin von einigem Nutzen ist, während ein Schwefelantimonzusatz durchaus unwirksam ist. Feucht gewordene Sätze sind nur vorsichtig und nicht mit anderen zusammen zu trocknen, da sie Neigung haben, zu entflammen. Reinheit des Präparates, hier des Schwefels, ist jedoch das beste Mittel. Auch Sätze mit Kupferoxyd sind der Selbstentzündung unterworfen, als Ersatz desselben wird kohlensaures Kupferoxyd empfohlen.

Kaliumchlorat und die übrigen Chlorate, wie chlorsaurer Baryt etc., behandle man nach den gegebenen Vorsichtsmassregeln. Die reinen Chlorate, für sich gerieben, bieten keine Gefahr. In einer gut gereinigten Reibschale mit sauberem Pistill kann man sie ohne Gefahr pulverisieren, das Einfallen von Staubteilchen, sonstigen organischen Stoffen kann aber schon gefährlich werden. Mit fremden brennbaren Körpern, wie Schwefel, Kohle, Kienruss, Schellack, Kolophonium, Mastix, Lycopodium, Gummi arabicum, Dextrin, Stearin, Milchsäure, Zucker und anderen, insbesondere aber mit Schwefelantimon gemengt, bilden die Chlorate auf Druck, Schlag und Reibung äusserst heftig reagierende, sehr explosible Mischungen. Eine Vermengung dieser Körper in Mengtrommeln ist ausgeschlossen, ebenso das Zusammenmischen in Reibschalen. Man menge die für sich feingepulverten Körper in Mulden mit den Händen oder, wenn es sich um kleinere Mengen handelt, auf Glanzpapierbogen mit den Fingern oder höchstens mit Horn- oder Holzspateln und gebrauche noch die Vorsicht, wenn Schwefel oder Schwefelantimon oder beides mit Kohle etc. zu einem Satz gemischt werden sollen, die Kohle mit den Chloraten zunächst vorsichtig zu mischen und dann erst die letzteren Körper darunter zu mengen. Die Vermischung auf diese Weise ist sehr innig zu gestalten, wenn man die einzelnen Ingredienzen für sich durch Pulvern, Sieben und Trocknen gehörig vorbereitet hat. Ist ein Chlorat zu pulvern, das schmutzig erscheint, oder von dessen Reinheit man nicht überzeugt ist, so besprenge man es beim Pulverisieren in der Reibschale mit Wasser, bis ein Brei entsteht, vermeide aber auch so das plötzliche Abgleiten des Pistills an harten Krystallen, und trockne es nach dem Pulverisieren.

Von der leichten Explodierbarkeit des Kalichlorats mit Schwefel kann man sich durch das S. 39 angegebene Experiment überzeugen. Hat man

---

[1]) Dinglers polytech. Journal 183, S. 164.

Chloratsätze in Hülsen zu laden, was insbesondere bei den Leuchtsätzen zutrifft, so sorge man dafür, dass die Sätze mit so viel Weingeist befeuchtet werden, dass die Masse zwar nicht schmiert, aber stets eben feucht ist. Die Hülsen dürfen keine Falten haben, sondern müssen im Innern vollkommen glatt sein, da sonst beim Laden der Ladestempel an ihnen abgleiten könnte, wodurch ein plötzlicher grösserer Stoss hervorgerufen wird, der die Masse zur Explosion bringen könnte; es würde ein mit Reibung verbundener Schlag, ein sogenannter Streifschlag entstehen, auf welchen sogar auch weniger empfindliche Sätze als die chlorathaltigen reagieren, so dass es zu einer Detonation kommen kann. Aus gleichen Gründen sollen die Ladestempel keinen scharfen Rand haben, sondern sie sollen unten abgerundet sein und Hülse und Stempel überhaupt genau zu einander passen. Zu dicht schliessen dürfen sie nicht, weil sonst beim Laden Luft komprimiert und hierbei Wärme erzeugt würde, welche eine gefahrbringende Höhe erreichen kann. Um diese Gefahr zu vermeiden, gibt es ein sicheres Mittel: Man versieht den Stempel mit einer kleinen Längsrinne, so dass die Luft entweichen kann. Das Laden geschieht mittels Holzschlegeln (Holzhämmer). Die Ladestempel seien nicht von Stahl oder Eisen, sondern von Holz oder sogenannter Komposition (Legierung von Messing und Kupfer).

Um sogenannte Kanonenschläge herzustellen, wird häufig das Mehlpulver durch Einschlagen in kupferne oder eiserne flintenlaufähnliche Röhren von ca. 15 mm lichter Weite und 50—60 cm Länge unter Befeuchtung mit Weingeist zusammengepresst, um einen besseren Effekt zu erzielen und das so gedichtete Pulver in Form eines runden Stabes aus dem Rohr (der Form) herausgedrückt. Zwecks Herstellung der Schläge wird der Pulverstab in 4—5 cm lange Stücke zerteilt. Diese Zerteilung birgt ebenfalls Explosionsgefahren; sie darf nicht mit eisernen oder Stahlmessern erfolgen, sondern es müssen scharfe Hartholz- oder Beinmesser verwendet werden.

Beim Abfeuern sind die Kanonenschläge durch Anbinden an Pfähle etc. zu sichern, damit die Hülsen nicht umhergeschleudert werden. Es kann nun nicht unsere Aufgabe sein, auch Verhaltungsmassregeln für das Abbrennen von Feuerwerksstücken zu geben, das wäre bei der Mannigfaltigkeit ihrer Konstruktion überhaupt nicht möglich; dass die Zuschauer nicht zu nahe heran dürfen, dafür sorgt bei grossen Feuerwerken die Behörde, und eine nicht genügende Sicherung der einzelnen Feuerwerksstücke, so dass sie vorzeitig in Funktion treten, bringt dem Feuerwerker und den das Feuerwerk leitenden Personen keinen körperlichen Schaden. Als Vorsichtsmassregeln bei der Erzeugung der Schiesswolle, Zündfäden etc. im kleinen gelten die in vorstehendem Kapitel bezüglich der Fabrikation im grossen geschilderten Gesichtspunkte, und es erübrigt jetzt nur noch bezüglich des Knallsilbers und der Pikrinsäure einige ergänzende Bemerkungen zu machen.

Die Herstellung des Knallsilbers, auch des Knallquecksilbers, birgt keine besonderen Gefahren in sich, wenn man zielbewusst dabei zu Werke geht. Man achte auf die Regulierung der Alkoholzugabe, damit die Reaktion nicht zu stürmisch wird, wasche das Präparat sehr sorgfältig mit klarem und reinem Wasser aus, handhabe die Gefässe vorsichtig, dass nichts zerbricht und vermeide beim Transportieren jede Erschütterung. Will man es aufbewahren, so geschehe das nur in feuchtem Zustande, die Feuchtigkeit sollte nicht weniger als ca. 20 % betragen. Im Grossbetrieb liegt die

Hauptgefahr beim Füllen der Zündhütchen. Das Trocknen kann wie bei der Schiesswolle geschehen, Metall soll keines im Raum sein, der Fussboden soll mit Rosshaardecken oder mit Gummi belegt sein. Das Mischen der Knallpräparate mit Salpeter, Chloraten etc. ist sehr gefährlich. Zum Zwecke der Herstellung von Knallerbsen etc. nimmt man entweder keine Mischung vor, oder man vermengt es feucht mit Dextrin, Stärke oder einem anderen Abschwächungsmittel. Auch das Mengen mit diesen Körpern hat sehr vorsichtig zu geschehen, ein Körnchen Sand in dem Mehl oder Dextrin kann schon zur Explosion führen, man sei daher sehr vorsichtig, achte auf die Reinheit der Materialien. Mehl, Dextrin oder, wie eine Vorschrift lautet, gleiche Teile Mehl und Dextrin reibe man mit Wasser zu einem Brei an und menge von diesem einen Teil mittels eines feinen Haarpinsels unter einen Teil feuchtes Knallsilber. Die einzelnen kleinen Portionen werden mittels feiner Holzstäbchen in die Knallerbsen etc. eingebracht.

Die Pikrinsäurefabrikation bietet für sich keine besonderen Gefahren; gefährlich wird dieses Präparat erst, wenn es mit anderen Körpern zu Sätzen gemengt wird, oder als pikrinsaures Salz, wie das Kalium- und Natriumpikrat. Macht der Feuerwerker mit diesen Körpern Satzmischungen, so sind sie wie das chlorsaure Kali zu behandeln.

Wie aus den Schilderungen der Gefahren der Fabrikation der Sprengstoffe und Feuerwerksstücke hervorgeht, so verhält sich am unheimlichsten dabei die Schwarzpulverfabrikation, weil hierbei Zufälle eintreten, die zu Explosionen führen, die immer zu verhindern auch nicht in der Macht des besten Sachverständigen liegt. Besser hat man es in der Hand, den Gefahren der als am gefährlichsten geltenden Sprengstoffe, wie Schiesswolle, Dynamit etc. (Dynamit ist für den Laien gleichbedeutend mit Explosion), zu begegnen, und ihre Fabrikation ist verhältnismässig sicherer als die des Schwarzpulvers.

In die gleiche Linie mit der Fabrikation des Schwarzpulvers oder wohl noch eine Gefahrenklasse höher wäre die Fabrikation der Kunstfeuerwerkskörper dann zu stellen, wenn sie in solchem Umfange in Grossbetrieben stattfände, wie es bei der Schwarzpulverfabrikation Regel ist, weil dann maschineller Betrieb in grösserem Umfange, als dies bisher der Fall ist, eintreten würde und hier Mängel der Maschinen etc., namentlich bei den Chloratsätzen, noch leichter Explosionen veranlassen könnten, als bei der Herstellung der einfachsten Satzmischung der Feuerwerkerei aus Salpeter, Schwefel und Kohle, also des alten Pulvers.

Sind die Feuerwerksstücke fertig, sind sie sachgemäss hergestellt und montiert, so ist jede Gefahr auf ein Minimum reduziert und es können höchstens noch Brandgefahren eintreten, von Explosionen ist aber unter gewöhnlichen Umständen keine Rede mehr. Sind z. B. Feuerwerksstücke in einem brennenden Haus, so hat das nichts weiter auf sich bezüglich ihrer Wirkung, als wenn die Kisten mit anderem brennbaren Material, z. B. Werg oder Hobelspänen, gefüllt wären, ja es wäre denkbar, dass in geschlossenen Räumen durch Entwickelung der die Verbrennung nicht unterhaltenden Gase das Feuer gemässigt oder gar gedämpft wird. Werden auch einige Stücke, die mit Knallsätzen versehen sind, umhergeschleudert, eine Explosion, wie dies bei Pulver der Fall wäre, kommt nicht zu stande. Kleine Partien sind in dieser Beziehung geradezu harmlos.

Ueber Explosionsversuche, die der Verfasser des Werkchens mit in Kisten verpackten Feuerwerksstücken vorgenommen hat, ist S. 220 berichtet.

Schliesslich sei noch auf die Gefährlichkeit einiger Körper aufmerksam gemacht, deren Staub, wenn er eingeatmet wird, giftig wirkt. Auf die Giftigkeit einzelner Verbindungen ist schon bei Besprechung der einzelnen Körper (Arsenverbindungen, Quecksilberverbindungen) hingewiesen worden, so dass hier nur noch ergänzend erwähnt zu werden braucht, dass auch das Einatmen des Staubes von Baryt-, Blei- und Kupferverbindungen gesundheitsschädlich wirken kann. Desgleichen sei noch besonders hervorgehoben, dass man sich den roten Untersalpetersäuredämpfen gar nicht, den Salpetersäuredämpfen, wie sie sich bei der Bereitung von Schiesswolle, Schiesswollzündfäden etc. entwickeln, nicht zu lange und jedenfalls nicht in einem geschlossenen Raume aussetzt. Gegen das Einatmen durch Verstäubung giftig oder schädlich wirkender Verbindungen und der Säuredämpfe schützt man sich durch einen vor den Mund und Nase gebundenen feuchten Schwamm oder man benützt die eigens zu diesen Zwecken konstruierten Respiratoren und nimmt die Pulverisierarbeiten im Freien oder die Nitrierarbeiten ebenfalls im Freien oder unter gut wirkenden Abzügen vor.

Das Mischen und Verdichten der Feuerwerkssätze und ihre Brennzeiten.

Das Mischen der Sätze ist, soweit es zweckdienlich erschienen ist, bei den einzelnen Präparaten und Materialien, sowie im Kapitel über die Vorsichtsmassregeln bei der Bereitung der Feuerwerksmischungen besprochen bezw. ist ein entsprechender Hinweis gegeben worden, immerhin dürfte aber noch eine kleine Notiz über dasselbe hier am Platze sein:

Die Wirkung der Sätze wird ausser andern nachstehend bei dem Verdichten noch zu besprechenden Umständen auch durch den Grad der Feinheit der Materialien und ihrer innigen Mischung bedingt. Hierauf kommt es ganz wesentlich an und das richtige Pulverisieren und Mischen der Sätze ist ebenso wichtig als die Einhaltung des richtigen Gewichtsverhältnisses ihrer Einzelbestandteile. Erzielt man nach einer gegebenen, anerkannt guten Vorschrift für einen Satz nicht die gewünschte Wirkung, so ist, wenn sonst kein Fehler gemacht worden ist, hundert- gegen einmal eine wenig sorgfältige Pulverisierung und Mischung daran schuld und nicht etwa die Vorschrift. Keineswegs soll aber hiermit gesagt sein, dass das Pulverisieren und die innigere Mischung etwa der fabrikmässig hergestellten Mischung des Schwarzpulvers und ihren Feinheitsgrad erreichen soll, das wäre in vielen Fällen nicht möglich, andererseits aber wäre dies mit grossen Kosten verknüpft, vielmehr suche man die Pulverisierung soweit als möglich zu treiben und sie durch Verwendung gleicher Siebe gleichartig zu gestalten und die Mischung so innig als möglich auszuführen. Wie man die Zerkleinerung und die Mischung vorzunehmen hat, davon war schon bei den einzelnen Körpern die Rede, man pulverisiert in Mengtrommeln, im Stahl- oder Porzellanmörser jeden Körper für sich, nach vorheriger gründlicher Reinigung dieser Apparate, mit Ausnahme der Chlorate. Wie diese pulverisiert werden sollen, lese man S. 234 nach. Obgleich man z. B. Salpeter und Schwefel zusammen in Mengtrommeln pulverisieren kann, so thue man dies doch nie, andere Satzmischungen vertragen solche Zeitabkürzungen nicht immer. Hat man von Hand zu mengen, so geschieht dies auf einem Laboriertisch mit Mischhölzern oder grossen Korken. Die Reihenfolge, in welcher die Einzel-

bestandteile der Sätze zu mischen sind, bestimmt sich nach ihrer Schwere bezw. auch nach dem Grad ihres Verstaubens, es kommen daher die am wenigst verstaubenden zuerst, also z. B. zuerst Salpeter, dann der Reihe nach Schwefel, Mehlpulver, Schwefelantimon, feine Kohle, funkengebende Materialien.

Sämtliche so gemischte Sätze nennt der Feuerwerker, der auch vom „Ansetzen eines Satzes“ redet, kalte Sätze im Gegensatz zu den warmen Sätzen, welch letztere sich jedoch in der Minderzahl befinden, da man nur eine kleine Anzahl von Sätzen oder einzelne Bestandteile dieser zusammenschmelzen kann. Hierbei hat man die Regel zu befolgen, stets den schwerer schmelzenden Körper in den leichter schmelzenden einzutragen (der Schmelzpunkt der Präparate ist bei ihrer Besprechung stets angegeben). Am häufigsten werden Salpeter und Schwefel zusammengeschmolzen, nach obiger Regel hat man daher den Schwefel zu schmelzen und dann in die Schmelze den Salpeter einzurühren (siehe Warmgeschmolzenzeug S. 20).

Weitere warme Sätze sind bengalisches Schellackfeuer mit Strontiansalpeter, Barytsalpeter, diese werden feinst gepulvert in den geschmolzenen Schellack eingerührt, und die Masse nach dem Erkalten gepulvert und gesiebt. Wenn Chlorat dazu kommt, ist dies extra beizumischen. Nichtsdestoweniger ist es aber beim Kaliumchloratschwefel (siehe S. 20), der sonst durch sehr vorsichtiges Mengen des feinst gepulverten Materials (125 Teile Kaliumchlorat und 35 Teile Schwefel) von Hand hergestellt wird, möglich, ihn durch Zusammenschmelzen innig zu mischen. Dies hat aber (Chlorat in den Schwefel einrühren) nur mit kleinen Portionen und durch vollkommen vertraute Sachverständige zu geschehen!

Entzündet man die Feuerwerkssätze lose auf Häufchen geschüttet, so verbrennen sie alle ohne Ausnahme mehr oder weniger schnell, viel zu schnell jedoch für alle Zwecke, für die man sie brauchen will. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man sie lose in die Hülsen einlagert, also mit ihrer natürlichen Schwere. Man kann daher die Sätze so wie sie sind, nicht benützen, und in den Umständen, dass in den meisten Feuerwerksbüchern das Verdichten der Sätze als etwas ganz Selbstverständliches betrachtet wird und deshalb in den wenigsten extra auf seine Wichtigkeit hingewiesen wird, ist die Ursache des häufigen Misslingens der Arbeit von Anfängern und Dilettanten zu suchen. Es ist die erste Regel beim Laden der Hülsen, dass die Sätze erst durch Verdichten derselben zum langsameren Verbrennen und der dem Zweck des Feuerwerksobjektes entsprechenden Wirkung gebracht werden müssen.

Das Verdichten der Sätze kann nun maschinell oder, wie dies in der Regel üblich ist, durch Schlagen mit der Hand unter Benützung von Stempeln und Schlegeln geschehen. Ersteres Verfahren ist nur in sehr grossen Betrieben am Platze, das letztere ist das übliche. Beim Verdichten hat man zweierlei Arten der Verdichtung zu unterscheiden und zwar starke und schwache Verdichtung. Erstere erfolgt durch kräftiges gleichmässiges Einschlagen des Satzes, letztere nennt man auch Stopfen. Zu Feuerwerksartikeln, die eine starke Verdichtung erfordern, gehören alle Arten von Brändern, Tourbillons, Raketen, zu den eine schwache Verdichtung benötigenden die Lanzen, Lichter aller Art, Zündlichter, auch die Schwärmer und kleinere Raketen. Beim Eintragen der Sätze in die Hülsen ist zu beobachten, dass man immer die gleiche und eine den lichten Weiten der Hülsen

entsprechende Menge des Satzes einfüllt und diese zuerst genau schichtet und dann festschlägt oder feststopft, ehe man die weitere Portion nachfolgen lässt (auf die hierbei möglichen Gefahren und die wahrzunehmenden Vorsichtsmassregeln ist verschiedentlich aufmerksam gemacht). Was die Stärke der Schläge betrifft, so lassen sich allgemeine Regeln nicht geben, der Anfänger muss eben durch Arbeiten mit gleichem Hülsenmaterial, gleichmässig zusammengesetzten Sätzen und gleichmässiges Arbeiten beim Verdichten dies herausprobieren, bis er hierin einige Fertigkeit bekommt. Macht man sich an den Stempel Zeichen und misst den natürlich und durch loses Klopfen eingelagerten Satz, und misst ihn wieder am Stempel, nachdem er durch 3—4 Schläge gedichtet ist, so bekommt man Anhaltspunkte für die nachfolgenden Portionen.

Den Grad der Verdichtung kann man somit leicht bestimmen. In einer cylindrischen Hülse z. B. hat der natürliche lose eingefüllte Satz, sowie der verdichtete die gleiche Grundfläche, man hat daher bloss die Höhen des ersteren sowie des verdichteten Satzes in Rechnung zu nehmen, um den Grad der Verdichtung zu erfahren. Z. B.: Ist die Höhe des losen Satzes = 10 mm, die des verdichteten Satzes = 5 mm, so ist der Grad der Verdichtung = 2 oder allgemein für alle Fälle: Dividiert man den Raum, den der natürliche Satz einnimmt, durch den Raum, den er nach der Verdichtung ausfüllt, so gibt der Quotient die Grösse der Verdichtung an, oder bei gleichmässigen Grundflächen, wie dies ja bei den meisten Feuerwerkskörpern der Fall ist (cylindrischen Hülsen), kann man die entsprechenden Höhen als einen Bruch betrachten, dessen Zähler die Höhe des losen Satzes und dessen Nenner die Höhe des verdichteten Satzes angibt. Aber auch mittels der Gewichte kann der Grad der Verdichtung ausgedrückt werden. Bedeutet p das Gewicht des losen Satzes von 10 mm Höhe und p_1 das Gewicht des verdichteten Satzes von derselben Höhe, so verhält sich p zu p_1 wie 1 zum Grad der Verdichtung oder $p : p_1 = 1 : x$; x (Verdichtungsgrad) $= \frac{p_1}{p}$.

Praktisch führt man die Bestimmung in der Weise aus, dass man die Hülse tariert, dieselbe regelrecht ladet, den verdichteten Satz wägt, dessen Höhe misst und in eine gleich grosse tarierte Hülse den Satz ebenso hoch locker einfüllt und wägt. Eine Division des ermittelten Gewichtes des komprimierten Satzes durch das Gewicht des losen Satzes ergibt den Grad der Verdichtung.

Das Ganze ist sonach ein einfaches Mittel, sich von der gleichmässigen Arbeit zu überzeugen. Beim Schlagen der Sätze gebrauche man die Vorsicht, diese Arbeit nicht auf demselben Tisch oder auf derselben Unterlage vorzunehmen, wo auch die Satzmischungen stehen, weil durch die Erschütterungen infolge der verschiedenen Schwere der einzelnen Satzbestandteile ein teilweises Entmischen des Satzes und demzufolge ungleichmässige Wirkung des Satzes eintreten kann. Eingehenderes über das Laden der Hülsen, die Art der Verwendung des Besatzes (Thon etc.) muss in der einschlägigen Fachlitteratur nachgesehen werden.

Ermittelung der Brennzeiten.

Die Einhaltung einer bestimmten Brenndauer ist in der Kunstfeuerwerkerei überall da nötig, wo Bränder, Lichter und Lanzen zu kombinierten

Feuerwerksstücken zusammengestellt werden, wo sie in bestimmter Zeit einander ablösen oder entgegengesetzte Rotationen u. dergl. hervorbringen sollen, überhaupt da, wo erst durch Zusammenwirken verschiedenartiger Feuerwerkskörper ein Ganzes (z. B. Wasserfälle, Sonnen aller Art, allegorische Figuren, Namenszüge etc.) gebildet ist. Weniger störend ist die nicht genaue Einhaltung bei Raketen, auch wenn sie zusammen als Fächer etc. zu wirken haben, oder bei den in Schwärmerkästen zusammen in Wirkung tretenden Schwärmern, da sich aus der Satzkonstruktion und gleichmässigen Verdichtung allein schon eine für diese Zwecke genügend genaue Brenndauer ergibt. Betrachten wir nun diejenigen Einflüsse, von welchen die Brenndauer abhängig ist.

Die Brenndauer eines Satzes hängt ab:

1. von der Zusammensetzung des Satzes,
2. von dem Grad seiner Trockenheit,
3. von seinem Feinheitsgrad und der Innigkeit der Mischung,
4. von dem Grad seiner Verdichtung,
5. von der Grösse der Brennfläche,
6. von der Grösse der Ausströmungsöffnung und
7. von der Beschaffenheit des Hülsenmaterials.

Hieraus ergibt sich von selbst, dass nur das Arbeiten mit gleichmässig zusammengesetzten Sätzen, gleichem den Wirkungen der einzelnen Sätze entsprechenden Hülsenmaterial und gleichmässiges Laden der gleichartigen Feuerwerksstücke einen Erfolg sichert. Kleine Differenzen werden trotzdem vorkommen, doch können solche vernachlässigt werden, da sie beim Abbrennen der Feuerwerksstücke keine auffallenden Störungen verursachen. Die Feuchtigkeit der Sätze verzögert die Brenndauer sowohl durch sich selbst als auch durch Zersetzungen, welche sie beim Lagern der Feuerwerkskörper, insbesondere der mit Schwefel und Metallen gemischten Sätze, bewirkt. Die Grösse der Ausströmungsöffnung kommt erst in Betracht, und verzögert die Brenndauer, wenn sie unter $^1/_5$—$^1/_6$ der lichten Weite der Hülse selbst beträgt.

Die Ermittelung der Brennzeiten erfolgt mit einer genauen Sekundenuhr mit arretierbarem Zeiger, notwendig wird sie hauptsächlich bei kombinierten Feuerwerksstücken, welche verschieden zusammengesetzte Sätze haben. In diesem Fall kann man die Brenndauer durch die Satzhöhe regulieren, indem man für langsamere Sätze kürzere, für die raschen Sätze entsprechend längere Hülsen verwendet und ihre verschiedenartige Wirkung somit durch entsprechende Anordnung ausgleicht.

Besondere Unfallverhütungsvorschriften

für

Betriebe zur Herstellung von Feuerwerkskörpern.

Genehmigt vom Reichsversicherungsamt am 5. August 1897.
(Veröffentlicht durch Nr. 282 u. Nr. 191 des „Reichs-Anzeigers" v. 25. November 1893 und v. 16. August 1897.)
Die eingefügten Fussnoten sind Anmerkungen des Verfassers.

Ausser den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie gelten für Betriebe zur Herstellung von Feuerwerkskörpern die folgenden Bestimmungen:

A. Vorschriften für die Arbeitgeber.

§ 1. Bei der Herstellung von Feuerwerkskörpern sind nur nüchterne und zuverlässige Leute zu verwenden.

§ 2. Das Rauchen in den Arbeitsräumen und auf dem Fabrikgrundstück ist zu verbieten.

§ 3. Fremden Personen soll der Zutritt in die Arbeitsräume nur mit Erlaubnis des Eigentümers oder Betriebsleiters und nur unter zuverlässiger Begleitung gestattet sein.

Bauanlagen und Gebäude.

§ 4. Bei Neuanlagen ist das Fabrikgrundstück in vorschriftsmässiger Weise zu umfriedigen; es sind an den Eingängen Warnungstafeln anzubringen, welche das unbefugte Betreten, sowie das Rauchen verbieten.

Bei bestehenden Anlagen müssen jedenfalls an den Zugängen und öffentlichen Verkehrswegen Warnungstafeln aufgestellt sein, welche das unbefugte Betreten des Fabrikgrundstücks, sowie das Rauchen auf dem letzteren verbieten.

§ 5. Die Vorplätze der einzelnen Gebäude müssen so hergestellt sein, dass sie sich leicht rein halten lassen[1]).

§ 6. Bei Neuanlagen müssen die für Herstellung von Feuerwerkskörpern bestimmten Räume mindestens eine Höhe von 3 m und eine Bodenfläche von 16 qm für jede Arbeitsstelle haben.

§ 7. In Gebäuden, in denen ausser einem zur Herstellung von Feuerwerkskörpern benützten Raume noch andere Räume zu dem gleichen Zwecke oder zur

---

[1]) Hierfür hat sich Cementbelag bewährt.

Lagerung explosiver oder leicht entzündlicher Stoffe benützt werden sollen, sind diese Räume durch massive, weder durch Thüren, noch Fenster, noch sonstige Oeffnungen durchbrochene Mauern vollständig von einander abzuschliessen.

§ 8. Räume, in denen mehrere Arbeiter gleichzeitig mit der Herstellung von Feuerwerkskörpern beschäftigt werden, müssen mit mindestens zwei Ausgängen versehen sein.

§ 9. Die Fensterscheiben der Gebäude müssen aus mattem Glase hergestellt oder derartig geblendet sein, dass das Eintreten der direkten Sonnenstrahlen verhindert wird. Die Fenster dürfen nicht vergittert sein.

§ 10. Die Thüren und Fenster der Gebäude, in denen explosive Stoffe lagern oder verarbeitet werden, müssen nach aussen aufschlagen.

§ 11. Die Fussböden derjenigen Räume, in welchen mit Pulver und entzündlichen Sätzen gearbeitet wird, müssen glatt und dicht gehalten sein. Die metallischen Befestigungsmittel sind zu verdecken[1]).

Bei Neuanlagen und Reparaturen alter Fussböden dürfen nur Holz- oder Messingstifte verwendet werden.

Soweit der Fussboden nicht aus Holz oder Asphalt besteht, muss derselbe mit weichem, den Staub nicht durchlassenden Belag versehen sein.

§ 12. Alle Gebäude müssen, soweit es die Bodenbeschaffenheit nach dem Urteil eines Sachverständigen zulässt, mit Blitzableitern versehen sein; letztere müssen in gutem Zustande erhalten und alle Jahre einmal durch Sachverständige geprüft werden. Die Prüfung hat sich sowohl auf die oberirdische als auch auf die Erdleitung zu erstrecken. Dem Beauftragten sind die Prüfungsatteste auf Erfordern vorzulegen.

§ 13. In Betrieben zur Herstellung von Feuerwerkskörpern muss die grösste Ordnung und Reinlichkeit herrschen. Das Hineintragen und Hineinwehen von Erde oder Sand in die Fabrik- und Lagerräume ist möglichst zu verhindern. Das Betreten dieser Räume ist nur ohne Schuhzeug oder mit Schuhzeug ohne Metallteile oder mit Ueberschuhen von Filz gestattet.

Beleuchtung.

§ 14. Die künstliche Beleuchtung von Betriebsabteilungen, in denen explosive Stoffe lagern oder verarbeitet werden, ist mittels zuverlässig isolierter Lampen und, insoweit sie nicht aus elektrischen Glühlampen mit Schutzglocken bestehen, als Aussenbeleuchtung zu bewirken. Als flüssiges Beleuchtungsmaterial darf nur Rüböl verwendet werden[2]). Jede Ablagerung von explosivem Staub an der Lichtquelle ist sofort zu beseitigen. Elektrische Beleuchtungen müssen stets in gutem, jede Gefahr ausschliessenden Zustand erhalten und daraufhin alle Jahre einmal durch Sachverständige geprüft werden.

Heizung.

§ 15. Bei Wasser- und Dampfheizungen, welche zur Erwärmung der Innenräume allein zulässig, sind die Ofenheizschlangen und die Leitungsrohre, die in genügender Entfernung von Holz und anderen brennbaren Materialien angebracht sein müssen, dicht zu halten; gefundene Fehler sind zu beseitigen.

Die Feuerung der Räume, in denen explosive Stoffe lagern oder verarbeitet werden, muss als Aussenfeuerung angelegt und von den genannten Räumen durch eine massive Wand abgeschlossen sein. Die Durchgänge der Leitungsrohre und Trockenofenschächte müssen dicht und gut verschmiert sein.

Transportgefässe.

§ 16. Zum Transport von Pulver und entzündlichen Sätzen, sowie zur Herstellung und Aufbewahrung von letzteren sind nur dichte und haltbare Gefässe aus Holz ohne Eisenbeschlag oder aus sonstigem weichen Material zu benutzen.

---

[1]) Linoleum ist hierfür besonders geeignet.

[2]) Selbstverständlich auch nur als Aussenbeleuchtung.

Gefässe aus Eisen, aus Steingut oder anderem zerbrechlichen Material sind ausgeschlossen.

Abfallstoffe.

§ 17. Verschüttetes, verstreutes oder abgestaubtes Pulver und entzündliche Sätze sind behutsam aufzunehmen. Sie sind zu weiterer Verarbeitung nicht zu verwenden, sondern in ein mit Wasser gefülltes Gefäss zu schütten oder in sonstiger Weise, jedenfalls aber ohne Anwendung von Feuer, unschädlich zu machen[1]).

Verschiedene Vorschriften.

§ 18. In den Herstellungs- und Verpackungsräumen für entzündliche Sätze und Feuerwerkskörper ist jede durch den Betrieb nicht gebotene Anhäufung von Pulver, entzündlichen Sätzen und Rohstoffen zu vermeiden.

Rohmaterialien und fertige Fabrikate sind in besonderen Gebäuden, keinesfalls in den Arbeitsräumen aufzubewahren.

§ 19. Der Betriebsunternehmer hat die Pflicht, sich die Gewissheit zu verschaffen, dass die zur Verarbeitung kommenden Materialien diejenige chemische und mechanische Reinheit besitzen, die nötig ist, um die Gefahren bei der Verarbeitung und Aufbewahrung möglichst zu vermeiden. Im besonderen soll das chlorsaure Kali möglichst frei von anderen Chlorverbindungen sein. Die Kohle muss vor dem Gebrauch besonders durchgesiebt werden, um etwaige Verunreinigungen auszuscheiden. Schwefelblüte darf zu Feuerwerkskörpern nicht verwendet werden; es ist statt dessen fein gepulverter Schwefel zu benützen[2]).

§ 20. Es sind Vorkehrungen zu treffen, dass das chlorsaure Kali nicht in Sätze gelangt, für die es nicht bestimmt ist. Siebe, Gefässe und andere Geräte für chlorsaure Sätze sind daher ausschliesslich nur für diese zu verwenden. Damit dieselben nicht verwechselt werden, sind diese Apparate in auffallender Weise, etwa durch besonderen farbigen Anstrich zu bezeichnen.

§ 21. Mit der Herstellung von Feuerwerkskörpern dürfen — sofern nicht für gewisse Arbeitsthätigkeiten besondere Vorschriften gegeben sind (§ 22) — nicht mehr als drei Personen gleichzeitig in demselben Raum beschäftigt werden.

§ 22. Das Schlagen und Pressen von Raketen und Brändern jeder Art darf nur in besonderen Gebäuden, und in jedem Raume von nur je einem einzigen Arbeiter, vorgenommen werden. Auch dürfen in solchen Räumen keine anderen Arbeiten ausgeführt werden[3]).

Das Festschlagen des Satzes darf nur mit Holzstempeln — Setzern — geschehen.

§ 23. Räume, in denen Pulversätze hergestellt und aufbewahrt werden, dürfen nicht gleichzeitig zur Herstellung oder Aufbewahrung von Sätzen, welche chlorsaure Salze und Schwefel enthalten, benutzt werden.

§ 24. Das Mitbringen, die Aufbewahrung und Benützung von Zündhölzern und Feuerzeugen aller Art (auch sogenannte Bengalen) in den Herstellungsräumen mit Explosionsgefahr, sowie die Benützung von Zündhölzern und Feuerzeugen in den Lagerräumen ist verboten.

§ 25. In den Herstellungsräumen für Feuerwerkskörper dürfen sich nur die notwendigsten Geräte befinden.

§ 26. In unmittelbarer Nähe der Arbeitsräume ist während des Betriebes stets Wasser in ausreichender Menge zur Verfügung zu halten.

---

[1]) Die Vernichtung der Sprengstoffe ist, wo dies notwendig erschienen ist, in den einschlägigen Kapiteln angegeben.

[2]) Auf das S. 11, 230 bezüglich der Konzessionierung Gesagte wird hingewiesen.

[3]) Die geschlagenen Raketen etc. sollten ferner, wie dies zumeist geschieht, nicht offen neben die Satzmischung gelegt werden, sondern sie gehören bis zu ihrer weiteren Verarbeitung in einem Kistchen mit Schiebdeckel verwahrt. Der „Raketendorn" besteht in vielen Betrieben aus Stahl. Dies ist unstatthaft. Er sollte wie die Ladestempel aus Holz sein. Holzstempel nützen sich sehr rasch ab, Stempel aus sogenannter Komposition (Messing + Kupfer) halten wir für eben so sicher. Aus letzterer könnte auch der „Dorn" hergestellt sein.

Ausbesserungs- und Erneuerungsarbeiten.

§ 27. Wenn in Betrieben zur Herstellung von Feuerwerkskörpern Ausbesserungs- oder Erneuerungsarbeiten auszuführen sind, so sind alle entzündlichen Sätze und sämtliches Pulver aus dem betreffenden Raume zu entfernen und dieser, sowie der auszubessernde Gegenstand von Staub zu reinigen. Hierauf ist der auszubessernde Gegenstand und die Stelle im Umkreise von wenigsten 3 m mit Wasser zu benetzen und während der Arbeiten so nass zu halten, dass ein etwa entstehender Funke keine Entzündung bewirken kann.

Während der Dauer der Ausbesserung dürfen in dem betreffenden Raum keine Feuerwerksarbeiten nebenbei ausgeführt werden. An der Arbeitsstelle ist genügend Wasser, sowie Handspritze oder Giesskanne bereit zu halten.

Ausführungsbestimmungen.

§ 28. Jeder Fabrikant von Feuerwerkskörpern ist verpflichtet, diese Unfallverhütungsvorschriften in deutlich lesbarer Schrift an geeigneter Stelle in seinem Betriebe durch Anschlag bekannt zu machen.

Die Betriebsunternehmer sind verpflichtet, die Arbeiter über die gefährlichen Eigenschaften der von ihnen zu verarbeitenden Materialien und Erzeugnisse zu unterrichten[1]).

§ 29. Die Betriebsunternehmer sind verpflichtet, dafür zu sorgen, dass die Vorschriften für die Arbeiter auch von fremden Personen während ihres Aufenthaltes in dem Betriebe sinngemäss befolgt werden.

B. Vorschriften für die Arbeiter.

§ 30. Jede in der Fabrik beschäftigte Person hat sich stets der grössten Gewissenhaftigkeit und Zuverlässigkeit zu befleissigen.

§ 31. Das Rauchen auf dem Fabrikgrundstück und in allen Räumen ist verboten.

§ 32. Arbeiter dürfen Zündhölzer, Feuerzeuge irgend welcher Art, Rauchtabak, Cigarren und Tabakspfeifen nicht mit in die Fabrik bringen.

Kleider.

§ 33. Die Arbeiter müssen ihre Kleider thunlichst frei von gefährlichem Staube halten und dieselben nach beendigter Arbeit im Freien reinigen. Das Tragen von Schuhen mit eisernen Nägeln oder eisernem Beschlag ist verboten.

Jede gefährliche Annäherung an Feuerstätten oder Licht ist verboten.

Gebäude.

§ 34. Die Arbeiter dürfen Herstellungs- und Lagerräume mit Explosionsgefahr, in denen sie nicht zu arbeiten haben, ohne Erlaubnis oder Anweisung nicht betreten.

§ 35. In den Herstellungs- und Lagerräumen ist die grösste Reinlichkeit zu beobachten. Jeder Arbeiter hat sich der an den Eingängen der obengenannten Räume angebrachten Vorrichtungen zum Reinigen des Schuhzeuges auf das sorgfältigste zu bedienen, bezw. auch die unbekleideten Füsse zu reinigen.

Die Beleuchtungslampen der Herstellungsräume sind im Innern frei von Staub zu halten.

Nur diejenigen Arbeiter dürfen Lampen und Heizungen bedienen, denen diese Arbeiten besonders übertragen sind.

§ 36. Jedes Verstreuen von Pulver oder entzündlichem Satz ist sorgfältig zu vermeiden, verschüttetes Material aber sofort behutsam vollständig aufzunehmen und in das dafür bestimmte mit Wasser gefüllte Gefäss zu schütten.

Es ist überhaupt darauf zu achten, dass die Arbeits- und Lagerräume, sowie besonders die Arbeitstische möglichst staubfrei gehalten werden.

---

[1]) Siehe S. 11 und S. 230.

§ 37. In sämtlichen Arbeitsräumen darf nur das der Bearbeitung unterliegende Material sich befinden; der Arbeiter hat das von der betreffenden Verarbeitung übrig bleibende Material und angesammelte fertige Produkte in den dafür bestimmten Raum zu schaffen. Ebenso ist auch das zu verarbeitende explosible Material nicht früher in das Arbeitsgebäude zu bringen, als es zur Verwendung kommt.

Transport.

§ 38. Die Gefässe, in welchen Pulver, Satz oder Rohmaterialien aus einem Gebäude in das andere geschafft werden, sind stets zugedeckt zu halten und nie offen zu transportieren.

Mit Pulver oder Satz gefüllte Transportgefässe — Fässer, Kisten — dürfen nicht gerollt, geschoben oder gekantet werden. Die Fortbewegung ist vielmehr nur durch Heben oder Tragen zu bewirken. Das Hinsetzen der Gefässe darf nur mit grösster Vorsicht geschehen.

Verschiedenes.

§ 39. In den Arbeits- und Aufbewahrungsräumen darf der Arbeiter nur solche Werkzeuge und Geräte verwenden, die ihm von seinem Vorgesetzten übergeben worden sind oder zu deren Verwendung letzterer vorher seine Zustimmung gegeben hat. Die Werkzeuge und Geräte sind mit Vorsicht so hinzulegen, dass sie nicht umfallen oder umgestossen werden können.

§ 40. Beim Reinigen der Kohle und bei Verarbeitung aller Rohmaterialien, insbesondere des chlorsauren Kali, haben die Arbeiter die grösste Sorgfalt anzuwenden.

§ 41. Es darf kein Arbeits- oder Lagerraum mit offenem Licht betreten, auch nicht in solchen Räumen durch Streichhölzer oder auf andere Art Licht angezündet werden.

Muss in einem dringenden Falle ein Arbeits- oder Lagerraum bei Nacht betreten werden, so darf dies nur unter Anwendung einer Sicherheitslampe geschehen.

§ 42. Während eines Gewitters darf sich niemand in den Räumen mit Explosionsgefahr aufhalten.

§ 43. Nach Beendigung der Arbeit darf die Arbeitsstätte nicht eher verlassen werden, als bis alles in Ordnung gebracht worden ist, alle Gefässe, Behälter und dergleichen zugedeckt und an ihren Platz gesetzt sind.

Es folgen noch als Abteilung C die hier nicht zum Abdruck gelangten Strafbestimmungen.

Polizeiverordnung,

betreffend

den Verkehr mit Sprengstoffen[1].

Vom 19. Oktober 1893.

---

§ 1. Die nachstehenden Bestimmungen begreifen:

1. Die Versendung von Sprengstoffen auf Land- und Wasserwegen — mit Ausnahme des Eisenbahn- und Postverkehrs, und des Verkehrs mit

---

[1]) Die vorstehenden Bestimmungen sind in den einzelnen Bundesstaaten vom 1. April 1894 ab in Wirkung getreten.

Der Versandt von Sprengstoffen auf der Eisenbahn ist durch die bezüglichen §§ der Anlage B der Verkehrsordnung für die Eisenbahnen Deutschlands geregelt.

Sprengstoffen und Munitionsgegenständen der Militär- und Marineverwaltung sowie der Versendung von Sprengstoffen in Kauffahrteischiffen —,

2. den Handel mit Sprengstoffen,
3. die Aufbewahrung und Verausgabung von Sprengstoffen innerhalb des Betriebes von Bergwerken, Steinbrüchen, Bauten und gewerblichen Anlagen,
4. die Lagerung von Sprengstoffen — mit Ausnahme der Lagerung in Niederlagen oder Magazinen der Militär- und Marineverwaltung —.

Zu den Sprengstoffen im Sinne dieser Bestimmungen gehören nicht:

a) die in dem Heer und in der Marine vorgeschriebenen, nicht sprengkräftigen Zündungen,
b) die für Feuerwaffen benützten Zündhütchen, Zündspiegel und Patronen für Feuerwaffen,
c) Zündschnüre.

I. Allgemeine Bestimmungen.

§ 2. Zum Verkehr im Sinne des § 1, Ziffer 1—3 sind zugelassen:

1. Pulver — Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter — (ein sehr inniges Gemisch aus neutral reagierenden Salpeterarten und Kohle oder Stoffen, deren wesentliche Bestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, mit oder ohne Schwefel);
2. folgende, Nitroglycerin enthaltende Präparate:
   a) Dynamit I (ein bei mittlerer Temperatur plastisches, nicht abtropfbares Gemisch von Nitroglycerin mit pulverförmigen, an sich nicht sprengkräftigen und nicht selbstentzündlichen Stoffen),
   b) Dynamit II und III (Kohlendynamit, ein Gemisch von Nitroglycerin mit schiesspulverähnlichen Gemengen),
   c) Sprenggelatine (ein bei mittlerer Temperatur zähelastisches Gemisch, bestehend aus Nitroglycerin, welches durch Nitrocellulose gelatiniert ist, mit oder ohne kohlensauren Alkalien [bezw. alkalischen Erden] oder neutral reagierenden Salpeterarten),
   d) Gelatinedynamit (ein bei mittlerer Temperatur plastisches Gemisch, bestehend aus Nitroglycerin, welches durch Nitrocellulose gelatiniert ist, und Holzmehl, Salpeter und kohlensauren Alkalien bezw. alkalischen Erden),
   e) Karbonit (ein Gemisch von Nitroglycerin mit schiesspulverähnlichen Gemengen und mit flüssigen, an sich nicht sprengkräftigen oder nicht selbstentzündlichen Stoffen);
3. Nitrocellulose (lockere, mit mindestens 20 % Wassergehalt und gepresste, nicht gelatinierte), insbesondere Schiessbaumwolle und Kollodiumwolle, sowie Gemische von Nitrocellulese mit neutral reagierenden Salpeterarten;
4. folgende Gemische, welche Nitroverbindungen von Stoffen der aromatischen Reihe enthalten:
   a) Sekurit (ein Gemenge von Ammoniaksalpeter, Kalisalpeter und Dinitrobenzol oder ähnlichen Stoffen),
   b) Roburit (ein Gemisch von Chlordinitrobenzol, Chlornitronaphtalin oder Nitrochlorbenzol und Ammoniaksalpeter);
5. Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörper, sprengkräftige Zündmittel, welche zum Entzünden von Ladungen dienen (z. B. Sprengkapseln), Zündplättchen (Amorces);
6. alle jeweilig zur Versendung auf den Eisenbahnen zugelassenen Sprengstoffe.

Zu Versuchszwecken kann die Versendung neuer, hier nicht aufgeführter Sprengstoffe auf bestimmten Wegen, sowie die Aufbewahrung und Verausgabung derselben gestattet werden.

§ 3. Vom Verkehr im Sinne des § 1, Ziffer 1—3 sind ausgeschlossen die nicht nach § 2 zugelassenen Sprengstoffe, insbesondere:

1. Nitroglycerin als solches und in Lösungen,

2. Knallgold, Knallquecksilber, Knallsilber und die damit hergestellten Präparate,
3. Nitrozuckerarten, Nitrostärkearten und die damit hergestellten Gemische,
4. Gemische, welche Nitroglycerin abtropfen lassen,
5. Sprengstoffe, welche entweder
   a) sauer reagieren (mit Ausnahme des Pulvers, Sprengsalpeters und brennbaren Salpeters [§ 2, Nr. 1], des Sekurits [§ 2, Nr. 4a] und des Roburits [§ 2, Nr. 4b]) oder
   b) bei einer Temperatur bis zu + 40° C. zur Selbstzersetzung neigen, oder
   c) welche enthalten:
      aa) chlorsaure Salze (mit Ausnahme der Sprengkapseln und Zündplättchen [§ 2, Nr. 5]), oder
      bb) pikrinsaure Salze, oder
      cc) Phosphor (mit Ausnahme der Zündplättchen [§ 2, Nr. 5]), oder
      dd) Schwefelkupfer,
6. Sprengstoffe in Patronenhüllen, sofern diese äusserlich mit Nitroglycerin (Ziffer 1) oder mit anderer Sprengflüssigkeit benetzt, oder äusserlich mit festen Sprengstoffen behaftet sind,
7. Sprengpräparate, bei welchen die einzelnen, an und für sich nicht sprengkräftigen Bestandteile in einem geschlossenen Behälter durch leicht brechbare Scheidewände oder Hahnvorrichtungen so lange getrennt gehalten werden, bis die Explosion durch Zertrümmerung, Verschiebung der Scheidewände oder Oeffnen der Hahnvorrichtungen veranlasst, stattfinden soll.

§ 4. Wer Sprengstoffe in Mengen von mehr als 35 kg Bruttogewicht versendet, muss unter Angabe der Bestimmungsorte der Ortspolizeibehörde des Versendungsortes den Frachtschein zur Visierung vorlegen. Der Empfang der Sendung ist vom Empfänger auf dem dem Frachtschein beigefügten Lieferschein zu bescheinigen. Die bescheinigten Lieferscheine sind der Ortspolizeibehörde des Versendungsortes jederzeit auf Verlangen vorzulegen.

§ 5. Wer an der Versendung von solchen Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen (Reichs-Gesetzbl. S. 61) unterliegen, in der Weise teilnimmt, dass er dabei in den Besitz von Sprengstoffen gelangt (Spediteur, Transportführer, Transportbegleiter), muss den vorgeschriebenen Erlaubnisschein zum Besitz von Sprengstoffen oder beglaubigte Abschrift desselben während der Dauer seines Besitzes stets bei sich führen und auf Verlangen vorzeigen.

§. 6. Für die Versendung auf Land- und Wasserwegen sind Sprengstoffe in hölzerne, haltbare und dem Gewicht des Inhalts entsprechend starke Kisten oder Tonnen, deren Fugen so gedichtet sind, dass ein Ausstreuen nicht stattfinden kann, und welche nicht mit eisernen Reifen oder Bändern versehen sind, fest zu verpacken. Statt der hölzernen Kisten oder Tonnen können auch aus mehrfachen Lagen sehr starken und steifen, gefirnissten Pappdeckels gefertigte Fässer (sogenannte amerikanische Fässer) verwendet werden. Die zum Transport von Pulver, Sprengsalpeter und brennbarem Salpeter (§ 2, Ziffer 1) verwendeten Behälter dürfen keine eisernen Nägel, Schrauben oder sonstige eiserne Befestigungsmittel haben.

Pulver, Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter (§ 2, Ziffer 1) und das aus Nitrocellulose mit oder ohne Salpeter hergestellte Pulver (§ 2, Ziffer 3) darf in metallene Behälter, ausgenommen solche von Eisen, verpackt werden. Vor der Verpackung in Tonnen oder Kisten müssen diese Stoffe entweder in Pakete (Blechbehälter) bis zu höchstens 2½ kg Gewicht verpackt, oder in dichte, aus haltbaren Stoffen gefertigte Säcke, Mehlpulver in Säcke aus Leder oder dichtem Kautschukstoff geschüttet werden.

Die im § 2, Ziffer 2 und 4 aufgeführten Sprengstoffe dürfen nur in Patronen, nicht auch in loser Masse versendet werden. Diese Patronen sowie Schiessbaumwollpatronen (§ 2 Ziffer 3) sind durch eine Umhüllung von Papier in Pakete zu vereinigen. Das Gleiche gilt für die nach § 2, Ziffer 6 zugelassenen Sprengstoffe, soweit die Versendung auf Eisenbahnen nur in Patronenform erfolgen darf.

Gepresste Schiesswollkörper mit mindestens 15% Wassergehalt, sowie Sekurit-

und Roburitpatronen (§ 2, Ziffer 4) dürfen auch in dichtschliessende Blechbüchsen oder Pappschachteln verpackt werden.

Für die Versendung loser Schiessbaumwolle (§ 2, Ziffer 3) mit mindestens 20 % Wassergehalt ist feste Verpackung in starkwandige, luftdichte Behälter erforderlich.

Sprengstoffe jeder Art dürfen weder mit Zündungen oder Zündschnüren versehen, noch mit solchen oder mit Patronen für Feuerwaffen (§ 1 b) in dieselben Behälter verpackt werden.

Die zur Verpackung von Sprengstoffen dienenden Behälter müssen je nach ihrem Inhalt mit der Aufschrift: Pulver, Sprengsalpeter, brennbarer Salpeter, Pulver aus Nitrocellulose und Salpeter, Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörper, Zündungen, Dynamitpatronen, Kohlendynamitpatronen, Sprenggelatinepatronen, Gelatinedynamitpatronen, Karbonitpatronen, Schiessbaumwolle u. s. w. versehen sein. Ausserdem müssen dieselben mit der Firma oder der Marke der Fabrik, aus welcher die Sprengstoffe herrühren, bezeichnet sein, oder eine von der Zentralbehörde gebilligte und öffentlich bekannt gemachte Bezeichnung der Fabrik tragen.

Das Bruttogewicht der Versendungsstücke darf bei Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2, Ziffer 1), bei Schiessbaumwolle (§ 2, Ziffer 3), bei Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörpern oder Zündungen (§ 2, Ziffer 5) 90 kg, bei sonstigen Sprengstoffen 35 kg nicht übersteigen. Auf prismatisches Geschützpulver in Kartuschen finden diese Gewichtsbestimmungen keine Anwendung.

Die für den Eisenbahnverkehr jeweilig vorgeschriebene Verpackung genügt auch für die Versendung auf Land- und Wasserwegen.

II. Besondere Bestimmungen für den Landverkehr.

§ 7. Die Beförderung von Sprengstoffen auf Fuhrwerken, welche Personen befördern, ist verboten.

Eine Ausnahme findet nur statt, wenn in dringenden Fällen allgemeiner Gefahr, z. B. bei Eisstopfungen, die nötigen Sprengbüchsen und das zu deren Füllung erforderliche Material unter zuverlässiger Begleitung in kürzester Frist nach dem Bestimmungsort geschafft werden sollen.

§ 8. Bei dem Verpacken und dem Verladen, sowie bei dem Abladen und Auspacken darf Feuer oder offenes Licht nicht gehalten, Tabak nicht geraucht werden.

Das Verladen und Abladen hat unter sorgfältiger Vermeidung von Erschütterungen zu erfolgen. Die Versendungsstücke dürfen deshalb nie gerollt oder abgeworfen werden.

Soll das Verladen oder Abladen ausnahmsweise nicht vor der Fabrik oder dem Lagerraum oder innerhalb dieser Räume geschehen, so ist hierzu die Genehmigung der Ortspolizeibehörde einzuholen.

§ 9. Die Versendungsstücke müssen auf dem Fuhrwerke so fest verpackt werden, dass sie gegen Scheuern, Rütteln, Stossen, Umkanten und Herabfallen aus ihrer Lage gesichert sind, insbesondere dürfen Tonnen nicht aufrecht gestellt werden, müssen vielmehr gelegt und durch Holzunterlagen unter Haar- oder Strohdecken gegen jede rollende Bewegung gesichert werden.

§ 10. Sprengstoffe dürfen nicht mit Zündhütchen, Zündpräparaten oder sonstigen leicht entzündlichen Gegenständen zusammen verladen werden.

Die im § 2, Ziffer 2, 3 und 4 aufgeführten Stoffe dürfen nicht mit Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2, Ziffer 1), Kartuschen, Petarden, Feuerwerkskörpern, Zündungen (§ 2, Ziffer 5) oder mit Patronen für Feuerwaffen (§ 1 b) zusammen verladen werden.

§ 11. Zur Beförderung von Sprengstoffen dienende Fuhrwerke müssen so dicht schliessende Wagenkasten besitzen, dass die Sprengstoffe nicht verstreut werden können. Sind die Wagenkasten offen, so müssen sie mit einem dichtschliessenden, feuersicheren Plantuche (z. B. imprägnierte Leinwand) überspannt sein.

Auch die Vorder- und Hinterseite der Fuhrwerke sind mit demselben Material zu schliessen.

Zum Sperren der Räder dürfen nur hölzerne Radschuhe angewendet werden; bei Eisbahn ist eine eiserne Sperrvorrichtung (Krätzer) gestattet, sofern sie ganz vom Radschuh bedeckt ist.

Die Fuhrwerke müssen als Warnungszeichen eine von weitem erkennbare, stets ausgespannt gehaltene schwarze Flagge mit einem weissen P führen.

§ 12. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, dürfen niemals ohne Bewachung bleiben.

Auf denselben darf Feuer oder offenes Licht nicht gehalten, Tabak nicht geraucht werden. Auch in der Nähe der Fuhrwerke ist das Anzünden von Feuer oder Licht, sowie das Tabakrauchen verboten.

§ 13. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, dürfen nur im Schritt fahren und von Fuhrwerken, sowie von Reitern nur im Schritt passiert werden.

Besteht ein Transport aus mehreren Fuhrwerken, so müssen diese während der Fahrt eine Entfernung von mindestens 50 m untereinander innehalten.

§ 14. Bei jedem Aufenthalt von mehr als einer halben Stunde ist eine Entfernung von mindestens 300 m von Fabriken, Werkstätten und bewohnten Gebäuden einzuhalten.

Die Ortspolizeibehörde darf, falls eine geeignete Haltestelle in solcher Entfernung nicht zu finden ist, gestatten, dass eine Haltestelle in einer geringeren, wenn aber nicht ein anderer Schutz geboten ist, mindestens 200 m betragenden Entfernung von Fabriken, Werkstätten und bewohnten Gebäuden gewählt wird.

Bei einem Aufenthalt von mehr als einer halben Stunde in der Nähe von Ortschaften ist überdies der Ortspolizeibehörde thunlichst schleunig Anzeige zu erstatten; die Ortspolizeibehörde hat darauf die ihr notwendig erscheinenden Vorsichtsmassregeln zu treffen.

§ 15. Fuhrwerke, welche Sprengstoffe führen, müssen von Eisenbahnzügen oder geheizten Lokomotiven, Dampfwalzen, Dampfpflügen und ähnlichen Maschinen möglichst weit entfernt bleiben.

Neben der Eisenbahn herlaufende Wege, sowie Wege, auf welchen Dampfstrassenbahnen liegen, dürfen nur dann von solchen Fuhrwerken befahren werden, wenn der Bestimmungsort vom Frachtfuhrwerk auf einem anderen gut fahrbaren Wege nicht zu erreichen ist.

§ 16. Der Transport durch zusammenhängend gebaute Ortschaften ist nur gestattet, wenn diese nicht von Frachtfuhrwerk auf gut fahrbaren Wegen umfahren werden können. Ist die Durchfahrt unvermeidlich, so hat der Transportführer der Ortspolizeibehörde Anzeige zu erstatten und vor der Einfahrt in den Ort deren Bestimmungen abzuwarten. Die Ortspolizeibehörde hat den zu nehmenden Strassenzug zu bestimmen und von anderen Fahrzeugen möglichst frei zu halten, auch Sorge zu tragen, dass die Durchfahrt ohne unnötigen Aufenthalt und mit Vermeidung besonderer Gefahren erfolgt.

§ 17. Werden zur Beförderung von Sprengstoffen Fuhrwerke verwendet, welche mit festen, dicht schliessenden und feuersicher hergestellten, während des Transportes unter Verschluss gehaltenen Wagenkasten versehen sind, so finden hinsichtlich der Beförderung solcher Transporte nur die Vorschriften im § 11, Absatz 3 und 4, § 12, § 13, Absatz 1 und § 14 Anwendung, und zwar die des § 14 mit der Massgabe, dass die regelmässig einzuhaltende Entfernung 200 m beträgt.

§ 18. Gerät eine Sprengstoffsendung unterwegs in einen Zustand, dass der weitere Versand bedenklich erscheint, so hat die Ortspolizeibehörde, welcher von dem Transportführer thunlichst schleunig Anzeige zu erstatten ist, die zur gefahrlosen weiteren Behandlung der Sendung nötigen Anordnungen zu treffen, und zwar je nach den Umständen unter Zuziehung eines auf ihre Aufforderung von dem Absender zu entsendenden Sachverständigen.

Ist Gefahr im Verzuge, so erfolgt die Vernichtung der Sprengstoffe durch die Polizeibehörde auf Kosten des Absenders ohne vorherige Benachrichtigung desselben, wenn möglich nach der Angabe und unter Aufsicht eines Sachverständigen.

§ 19. Werden Sprengstoffe in Mengen von nicht mehr als 30 kg versendet, so finden auf dergleichen Sendungen von den Vorschriften dieses Abschnittes nur die §§ 7—10 Anwendung.

III. Besondere Bestimmungen für den Wasserverkehr.

§ 20. Auf Dampfschiffen, welche Personen befördern, dürfen Sprengstoffe nicht transportiert, an Schiesspulver oder Feuerwerkskörpern jedoch darf soviel mitgeführt werden, als zur Abgabe von Signalen notwendig ist.

Die im § 7 enthaltene Ausnahmebestimmung findet auch hier Anwendung.

Fähren, welche Fuhrwerk mit Sprengstoffen übersetzen, dürfen nicht andere Fuhrwerke oder Personen befördern.

§ 21. Die §§ 7—10, 11, Absatz 4, 12, Absatz 1, 13, Absatz 2, 14, 18 und 19 finden für den Schiffsverkehr sinngemässe Anwendung.

Werden zur Beförderung von Sprengstoffen eiserne oder stählerne Schiffe verwendet, welche mit dicht schliessenden und feuersicher hergestellten, während des Transports unter Verschluss gehaltenen Laderäumen versehen sind, so finden von den im Absatz 1 angezogenen Vorschriften nur die §§ 8, 11, Absatz 4, 12, Absatz 1, 14, 18 und 19 sinngemässe Anwendung, und zwar die des § 14 mit der Massgabe, dass die regelmässig einzuhaltende Entfernung 200 m beträgt.

Zur Versendung auf Schiffen sind Patronen der im § 2, Ziffer 2 aufgeführten Stoffe ausserdem mit einer das Eindringen von Wasser oder Feuchtigkeit verhindernden Umhüllung (z. B. mit Gummilösung verklebtem Gummibeutel) zu versehen. Auf den Transport auf Fähren findet dies keine Anwendung.

Das Ein- und Ausladen darf nur an einer von der Ortspolizeibehörde dazu angewiesenen Stelle, welche mindestens 300 m von bewohnten Gebäuden entfernt sein muss, erfolgen.

Die Ladestelle darf während ihrer Benützung dem Publikum nicht zugänglich sein und ist, wenn ausnahmsweise das Aus- oder Einladen bei Dunkelheit stattfindet, mit fest- und hochstehenden Laternen zu erleuchten. Die mit Sprengstoffen gefüllten Behälter dürfen nicht eher auf die Ladestelle gebracht oder zugelassen werden, bis die Verladung beginnen soll.

§ 22. Die Sprengstoffe müssen auf dem Schiffe in einem abgeschlossenen Raume, welcher bei Dampfschiffen möglichst weit von den Kesselräumen entfernt ist, unter Deck fest verstaut werden. Bei Verladung in offenen Booten müssen letztere mit einem dichtschliessenden feuersicheren Plantuche (z. B. imprägnierte Leinwand) überspannt sein.

Weder in den so benützten, noch in den unmittelbar daran stossenden Räumen dürfen Zündhütchen und Zündschnüre verpackt sein.

Leicht entzündliche Stoffe, zu welchen Steinkohlen und Kokes nicht gerechnet werden, sind von der gleichzeitigen Beförderung ausgeschlossen.

§ 23. Sind zu öffnende Brücken oder Schleusen zu passieren, so hat der Transportführer dem Brücken- oder Schleusenwärter Anzeige zu erstatten und vor der Durchfahrt dessen Bestimmungen abzuwarten. Der Brücken- oder Schleusenwärter hat Sorge zu tragen, dass die Durchfahrt ohne unnötigen Aufenthalt und mit Vermeidung besonderer Gefahren erfolgt.

Das Anlegen darf nur an Orten geschehen, welche während des Aufenthalts dem Publikum nicht zugänglich sind.

Die Ortspolizeibehörde ist stets vorher in Kenntnis zu setzen und hat Vorschriften über Ort und Zeit zu geben und Vorsichtsmassregeln im einzelnen zu treffen.

IV. Bestimmungen über den Handel mit Sprengstoffen, sowie über deren Aufbewahrung und Verausgabung.

§ 24. Wer Sprengstoffe feilhalten will, muss davon der Ortspolizeibehörde Anzeige machen. Wer Sprengstoffe feilhalten will, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, bedarf dazu der polizeilichen Erlaubnis gemäss § 1 dieses Gesetzes.

Sprengpatronen dürfen von den Fabriken und Händlern und ihren Beauftragten nicht einzeln und lose, sondern nur in den nach § 6 dafür vorgesehenen Behältern abgegeben werden. Diese Behälter müssen mit der Jahreszahl der Herstellung in der Fabrik und mit einer durch das Jahr der Herstellung fortlaufenden Nummer versehen sein. Dieselbe Zahl und Nummer müssen auch an jeder in den Behälter verpackten Sprengpatrone angebracht sein. Ausserdem muss an jeder Sprengpatrone der Name des Sprengstoffs, sowie die Firma oder Marke der Fabrik oder eine von der Centralbehörde gebilligte und öffentlich bekannt gemachte Bezeichnung der Fabrik angebracht sein.

In dem gemäss § 1, Absatz 2 des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 zu führen-

den Register sind Jahreszahl und Nummer der gekauften und abgegebenen Sprengpatronen zu vermerken[1]).

§ 25. Wer sich mit der Anfertigung oder dem Verkaufe von Sprengstoffen befasst, welche dem Reichsgesetz vom 9. Juni 1884 nicht unterliegen, ist verpflichtet, über alle An- und Verkäufe dieser Stoffe in Mengen von mehr als 1 kg ein Buch zu führen, welches den Namen der Verkäufer und der Abnehmer, den Zeitpunkt des Ankaufs und der Abgabe, die Mengen der gekauften und abgegebenen Stoffe, sowie bei Sprengpatronen deren Jahreszahl und Nummer angibt. Dieses Buch ist auf Verlangen der Polizeibehörde zur Einsicht vorzulegen. Hinsichtlich der Buchführung greifen im übrigen die auf Grund des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 erlassenen Vorschriften Platz.

§ 26. **Die Abgabe von Sprengstoffen an Personen, von welchen ein Missbrauch derselben zu befürchten ist, insbesondere an Personen unter 16 Jahren ist verboten. Auf Spielwaren, welche ganz geringe Mengen von Sprengstoffen enthalten, findet diese Vorschrift keine Anwendung.**

Die Abgabe von Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, darf seitens der Fabriken und Händler und ihrer Beauftragten nur an solche Personen erfolgen, welche nach den gemäss § 2 dieses Gesetzes erlassenen Anordnungen zum Besitz von Sprengstoffen berechtigt sind. Bei Staatswerken, welche besonderer Erlaubnis zum Besitz von Sprengstoffen nicht bedürfen, kann die Abgabe an solche Personen erfolgen, welche von der Verwaltung des Werkes zu der Annahme ausdrücklich ermächtigt sind.

§ 27. Die Verausgabung von Sprengstoffen, welche den Vorschriften des Reichsgesetzes vom 9. Juni 1884 unterliegen, an die in Bergwerken, Steinbrüchen, Bauten und gewerblichen Anlagen beschäftigten Bergleute, Arbeiter u. s. w. darf nur von denjenigen Betriebsleitern, Beamten oder Aufsehern bewirkt werden, welche nach den gemäss § 2 dieses Gesetzes erlassenen Anordnungen zum Besitz von Sprengstoffen berechtigt sind. Diese Personen sind verpflichtet, über die Verausgabung ein Buch zu führen, welches den Namen der Empfänger, den Zeitpunkt der Verausgabung, die Menge der verausgabten Stoffe, sowie bei Sprengpatronen deren Jahreszahl und Nummer angibt. Bei Staatswerken, welche besonderer Erlaubnis zum Besitz von Sprengstoffen nicht bedürfen, kann die Verausgabung von solchen Personen bewirkt werden, welche von der Verwaltung des Werkes zu der Verausgabung ausdrücklich ermächtigt sind.

Die Leiter der Bergwerke, Steinbrüche, Bauten und gewerblichen Anlagen sind verpflichtet, Massregeln zu treffen, welche eine Verwendung der zum Verbrauch im Betriebe verausgabten Sprengstoffe durch die Bergleute, Arbeiter u. s. w. zu anderen Zwecken ausschliessen.

V. Bestimmungen über die Lagerung von Sprengstoffen.

§ 28. Geraten Sprengstoffe auf ihrem Lager in einen Zustand, dass die weitere Lagerung bedenklich erscheint, so finden die Vorschriften des § 19 entsprechende Anwendung.

§ 29. Wer mit Pulver, Sprengsalpeter, brennbarem Salpeter (§ 2, Ziffer 1), Feuerwerkskörpern und Zündplättchen — Amorces — (§ 2, Ziffer 5), Handel treibt, darf:

1. im Kaufladen nicht mehr als 2½ kg,
2. im Hause ausserdem nicht mehr als 10 kg vorrätig halten.

Auf Nachweis eines besonderen Bedürfnisses kann die Erhöhung des Vorrats unter 2. zeitweilig bis auf 15 kg gestattet werden.

Die Aufbewahrung muss in einem auf dem Dachboden (Speicher) belegenen, mit keinem Schornsteinrohre in Verbindung stehenden abgesonderten Raume erfolgen, welcher beständig unter Verschluss gehalten und mit Licht nicht betreten wird. Die Behälter müssen den Bestimmungen in § 6, Absatz 1 und 2 entsprechen und mit stets fest geschlossenen Deckeln versehen sein.

---

[1]) Die Vorschriften des § 24 bleiben, soweit die Prüfung der Jahreszahl und Kistennummern vorschreiben, voraussichtlich für Sprengstoffe, welche exportiert werden sollen, ausser Wirkung.

§ 30. Personen, welche nicht unter die Bestimmung des § 29 fallen, bedürfen für die Aufbewahrung von mehr als 2 ½ kg der daselbst genannten Sprengstoffe der behördlichen Erlaubnis.

§ 31. Grössere als die im § 29 angegebenen Mengen dieser Sprengstoffe sind ausserhalb der Ortschaften in besonderen Magazinen aufzubewahren, von deren Sicherheit die Behörde sich überzeugt hat. Die Magazine müssen sich, wenn sie über Tag liegen, im Wirkungsbereich sachgemäss ausgeführter und unter Aufsicht stehender Blitzableiter befinden.

Handelt es sich um Magazine, welche zu einem der Aufsicht der Bergbehörde unterstehenden Werke gehören, so hat die Polizeibehörde die Prüfung in Gemeinschaft mit der Bergbehörde vorzunehmen.

Es kann angeordnet werden, dass die Schlüssel zu diesen Magazinen in den Händen der Behörde bleiben.

§ 32. Die Aufbewahrung der im § 29 genannten Sprengstoffe an der Herstellungsstätte, sowie an der Verbrauchsstätte unterliegt den im § 33 gegebenen Vorschriften.

§ 33. Die im § 2 aufgeführten Sprengstoffe dürfen — abgesehen von den im § 29 vorgesehenen Ausnahmen — nur an der Herstellungsstätte oder an denjenigen Orten, wo sie innerhalb eines Betriebs zur unmittelbaren Verwendung gelangen, oder in besonderen Magazinen gelagert werden.

Für die Lagerung an der Herstellungsstätte ist, in Ermangelung besonderer, bei Genehmigung der Anlage gemäss § 16 der Gewerbeordnung vorgeschriebener Bedingungen, die Weisung der Ortspolizeibehörde zu beachten.

Die Niederlagen an der Verbrauchsstätte, sowie die besonderen Magazine bedürfen der behördlichen Genehmigung und sind nach den von der Behörde zu erteilenden Vorschriften einzurichten.

Für solche Niederlagen oder Magazine, welche zu einem der Aufsicht der Bergbehörde unterstehenden Werke gehören, tritt diese an die Stelle der anderen Behörde.

Es kann angeordnet werden, dass die Schlüssel zu den Niederlagen oder Magazinen in den Händen der Behörde bleiben.

§ 34. Andere als die im § 2 aufgeführten, insbesondere die im § 3 genannten Sprengstoffe dürfen nur an der Herstellungsstätte gelagert werden.

Zu Versuchszwecken kann die Lagerung neuer Sprengstoffe an anderen Orten von der Behörde gestattet werden.

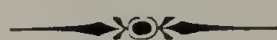
VI. Strafbestimmungen.

§ 35. Zuwiderhandlungen gegen vorstehende Vorschriften werden nach § 367, Nr. 5 des Strafgesetzbuchs bestraft, soweit nicht härtere Strafen nach dem Reichsgesetz vom 9. Juni 1884 verwirkt sind.

Schlussbestimmung.

Weitergehende bergpolizeiliche Vorschriften und Anordnungen über die Verwendung von Sprengstoffen beim Bergbau werden durch die vorstehenden Bestimmungen nicht berührt.

Auf das Gesetz gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen vom 9. Juni 1884 und die Verordnung hierzu sei hingewiesen. Dasselbe findet sich im Reichsgesetzblatt 1884 S. 61; auch in „Häussermann, Sprengstoffe und Zündwaren“ 1894. Metzlers Verlag.



Register.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

Berichtigung:

S. 115 Zeile 24 von unten lies: Kienrussersatz statt Kienrusssatz.

mit eigenh. Widmung des Verf.